

1^{re} THÈSE :

Contribution à l'étude de la dissolution d'alliages
fer-silicium dans les alliages fer-carbone et fer-
carbone-silicium
(modèle des procédés d'inoculation des fontes)

2^{me} THÈSE :

Proposition donnée par l'Université

Développements actuels de la production
des fontes ductiles

THÈSES

présentées devant l'Université de Nancy I

pour obtenir le titre de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ (Mention Sciences-Physiques)

par

Bernard VIGNERON

soutenues le 19 Janvier 1973 devant la commission d'examen

Jury : M. le Professeur R. FAIVRE

M. le Doyen J. AUBRY

MM. J. HERTZ

J.-M. SCHISSLER

M. PARIS

Président

Examineurs

Invité

1^{re} THÈSE :

Contribution à l'étude de la dissolution d'alliages
fer-silicium dans les alliages fer-carbone et fer-
carbone-silicium
(modèle des procédés d'inoculation des fontes)

2^{me} THÈSE :

Proposition donnée par l'Université

Développements actuels de la production
des fontes ductiles

THÈSES

présentées devant l'Université de Nancy I

pour obtenir le titre de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ (Mention Sciences-Physiques)

par

Bernard VIGNERON

soutenues le Janvier 1973 devant la commission d'examen

Jury : M. le Professeur R. FAIVRE

M. le Doyen J. AUBRY

MM. J. HERTZ

J.-M. SCHISSLER

M. PARIS

Président

} Examineurs

} Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur René FAIVRE

Hommage respectueux et très grande reconnaissance.

ATANT-PODOR

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Témoignage de profonde affection

AVANT - PROPOS

Cette étude a été effectuée à l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, au Laboratoire de Métallurgie associé au C.N.R.S. sous le n° 159.

Que notre Maître, Monsieur le Professeur René FAIVRE, Directeur du laboratoire, trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance. Nous le remercions très sincèrement pour le long chemin qu'il nous a permis de parcourir depuis notre entrée au laboratoire et pour la confiance qu'il nous a accordée. Il nous a apporté une aide inappréciable en nous conseillant, en nous guidant dans nos travaux. Il a su nous imprégner de cet esprit méthodique et de cette persévérance dans le travail sans lesquels il n'y a pas de recherche.

Nous tenons à remercier Monsieur le Doyen Jacques AUBRY qui a accepté d'examiner notre travail de thèse. Nous le prions d'agréer l'expression de notre respectueuse gratitude.

Nous sommes également reconnaissant à Monsieur le Professeur Jean HERTZ d'avoir bien voulu examiner notre travail et participer à notre jury de thèse.

Que Monsieur Jean-Marie SCHISSLER avec lequel nous avons eu de nombreuses et fructueuses discussions et qui a accepté de faire partie de notre jury, trouve dans les remerciements que nous lui adressons ici un gage d'amitié.

Nous sommes sensible à l'honneur que Monsieur Michel PARIS, Directeur Adjoint du Centre de Recherches de Pont-à-Mousson nous a fait, en acceptant de se joindre à notre jury de thèse. Il nous a fait profiter de son expérience au cours de nombreuses rencontres. Nous remercions également Messieurs DEGOIS et MAQUAIRE, Ingénieurs au Centre de Recherches de Pont-à-Mousson.

Nous sommes infiniment reconnaissant à ce Centre d'avoir pris une part importante à la publication de ce mémoire.

Nous n'aurons garde d'oublier de remercier tous nos camarades chercheurs et techniciens du laboratoire en particulier Gérard METAUER et André SIMON pour leur amical soutien, Madame NOBLE, Monsieur COLLERET pour leur participation à la mise en forme de cet ouvrage. Je suis également très reconnaissant à mon frère, Jean-Claude, qui m'a aidé dans la réalisation des lames minces et des documents obtenus au microscope électronique.

INTRODUCTION

Longtemps considérée seulement comme un alliage de base de la fabrication des aciers, n'ayant que relativement peu d'applications propres, la fonte était employée surtout à cause de ses facilités de moulage. L'acier moulé la concurrençait d'ailleurs fortement grâce à ses caractéristiques mécaniques beaucoup plus élevées et à son aptitude au soudage. Cependant, au cours de ces vingt cinq dernières années, la fonte a fait l'objet d'un regain d'intérêt. En effet, la possibilité de modifier la forme du graphite par des traitements appropriés que ce soit dans l'état liquide ou dans l'état solide, a permis l'extension de l'emploi de la fonte dans de nouvelles applications. A titre d'exemple, citons la diversité des pièces automobiles moulées en fonte, et aussi la fabrication de tuyau de fonte par centrifugation.

La connaissance des mécanismes de formation du graphite sphéroïdal présente une importance considérable. De nombreuses théories ont été échafaudées. Certaines paraissent satisfaisantes, d'autres le sont beaucoup moins. Il faut noter les difficultés rencontrées au cours de ces différentes recherches et en particulier le fait que les moyens d'investigation dans l'état liquide ou au cours de la solidification sont très limités. De plus, de nombreux phénomènes sont favorisés par l'emploi de vitesses de refroidissement élevées dont l'enregistrement correct peut être extrêmement délicat.

Certains aléas ou accidents de fabrication font que les fondeurs de fonte ont besoin de connaître plus parfaitement le processus de solidification de leurs alliages. Parmi les ennuis qu'ils rencontrent, nous pouvons citer les ségrégations, la difficulté de couler des pièces de faible épaisseur sans défauts d'homogénéité, le phénomène de gonflement à la graphitisation. L'obligation de recourir aux traitements thermiques pour modifier la nature de la matrice rebute également le praticien car l'incidence de ces traitements sur le prix de revient du produit est importante.

Afin de permettre l'approche ultérieure du problème de la genèse du graphite sphéroïdal, nous avons prêté une très grande attention aux choix des méthodes expérimentales.

Il n'entre pas dans nos intentions de développer les différentes théories qui ont été émises ou démontrées en ce qui concerne la formation du graphite. Afin de faire le point sur la question, nous rappelons brièvement, dans un appendice, l'état des connaissances actuelles.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

I - CHOIX DES METHODES

Quelques expériences préliminaires mettent immédiatement en évidence les deux paramètres les plus importants dont dépend la structure des fontes : la vitesse de refroidissement et la composition. On s'aperçoit rapidement que dans le cas d'alliages fer-carbone-silicium, la composition moyenne ou la composition locale après inoculation permettent de modifier la morphologie du graphite et donnent la possibilité d'obtenir ou non certains constituants. La vitesse de refroidissement influence également la forme du graphite et permet d'obtenir des structures solidifiées stables ou labiles.

Lorsqu'il y a eu inoculation, un refroidissement rapide permet de limiter le processus de dilution et on conserve au moins partiellement des surconcentrations locales au moment où le graphite se forme. Nous avons cherché à éviter des influences extérieures nocives en effectuant nos essais sous vide ou en atmosphère neutre et en utilisant des produits purs. L'action simultanée sur plusieurs paramètres permettra de compléter les données actuelles sur les constituants observés à la température ambiante après refroidissement à différentes vitesses depuis l'état liquide. En particulier, cela nous sera très utile dans le cas d'alliages fer-carbone-silicium non inoculés. De même, l'emploi de vitesses de refroidissement élevées permettra de saisir non seulement les diverses évolutions mais aussi les différents stades de la dissolution des inoculants.

Nous avons abordé cette étude de deux manières différentes que nous résumons de la façon suivante :

1 - Etude de la structure des alliages fer-carbone-silicium pour les compositions comprises entre 0 et 6 % de carbone, 0 et 34 % de silicium, ces alliages étant tous refroidis de façon identique. Pour certains de ces alliages cependant nous avons choisi plusieurs vitesses de refroidissement. Nous avons obtenu ainsi des renseignements sur les constituants de ces alliages, leur domaine d'existence dans le diagramme ternaire et leur stabilité.

2 - Influence de l'inoculation sur la structure et sur la graphitisation. Les phénomènes régissant la pénétration des inoculants dans la fonte liquide sont saisis en effectuant une trempe avant que leur dissolution soit totale. Nous avons ainsi étudié la pénétration des ferro-silicium à 20 et à 50 % de silicium dans les alliages fer-carbone à 4,18 % de carbone et fer-carbone-silicium à 3,5 % de carbone et 2,3 % de silicium.

II - TECHNIQUES DE PREPARATION DES ALLIAGES

Nous avons étudié de nombreuses compositions d'alliages fer-carbone-silicium et différents fronts de diffusion. Ceux-ci sont réalisés à partir d'alliages binaires ou ternaires fer-carbone ou fer-carbone-silicium et fer-silicium préparés en plus grande quantité, au four à induction ou au four à arc.

1 - Elaboration des alliages

Les alliages fer-carbone et fer-carbone-silicium sont élaborés au four à induction sous un vide de $5 \cdot 10^{-3}$ Torr dans des creusets en pisé réfractaire HF BS de Péchiney par quantités de 1,5 kg. La matière première est constituée de poudre de fer et de carbone agglomérés par frittage et de silicium en morceaux polycristallins. Ils sont coulés dans une lingotière en acier de section rectangulaire de $20 \times 30 \text{ mm}^2$.

Les alliages fer-silicium sont élaborés au four à arc à électrode de tungstène sous une pression de 300 torr d'argon par quantités de 100 g., depuis du fer électrolytique et du silicium en morceaux.

2 - Matériaux de base

Nous avons utilisé des matériaux relativement purs dont nous indiquons les analyses ci-dessous :

- fer ex-carbonyle en poudre : carbone 400 p.p.m.
azote 22 p.p.m.
oxygène 2 200 p.p.m.

- fer électrolytique : carbone 60 p.p.m.
phosphore 40 p.p.m.
silicium 50 p.p.m.
soufre 50 p.p.m.
chrome 10 p.p.m.
manganèse 40 p.p.m.
cuivre 20 p.p.m.
nickel 50 p.p.m.
oxygène 500 p.p.m.
azote 40 à 60 p.p.m.
hydrogène 400 p.p.m.

- silicium pour usages électroniques

- carbone en poudre dont l'analyse spectrographique révèle des traces

Aluminium	< 0,2 p.p.m.	Cuivre	< 0,1 p.p.m.
Magnésium	< 0,05 "	Silicium	< 0,3 "

Les analyses chimiques de nos alliages ont été effectuées dans les laboratoires du Centre de Recherches de Pont-à-Mousson que nous tenons à remercier ici.

3 - Préparation des alliages fer-carbone-silicium

La réalisation de ces alliages est faite au four à induction sous vide et sensiblement dans les conditions opératoires précédemment décrites : seuls la quantité de métal et le type de lingotière, c'est-à-dire, le type de refroidissement, sont modifiés. Pour chaque composition, nous élaborons 100 g. d'alliage à

la fois. Nous le maintenons pendant 15 minutes à l'état liquide pour l'homogénéiser. Dans le cas des essais sur l'influence de la vitesse de refroidissement, nous modifions la géométrie de la lingotière et même sa nature. Nous avons en particulier utilisé une lingotière en cuivre massif en forme de coin de 120 mm de hauteur et de 20 mm de large. Le lingot a une épaisseur de 2 mm à sa partie inférieure et de 20 mm à sa partie supérieure. Cela nous a permis d'observer l'évolution de la structure de nos alliages dans une grande gamme de vitesses de refroidissement. Nous avons ainsi obtenu des vitesses comprises entre $2,5^{\circ}\text{C/s.}$ et 2000°C/s. Elles sont mesurées à l'aide d'un thermocouple; leur valeur est notée à 950°C. Les enregistrements du refroidissement sont effectués soit sur un appareil à suiveur de spot, soit à l'aide d'un oscillographe cathodique (figure 1).



FIGURE 1

Courbe de refroidissement, obtenue à l'oscillographe cathodique, sur un alliage Fe-C à 4 % C coulé dans une lingotière en cuivre de section rectangulaire de $5 \times 20 \text{ mm}^2$. Le couple thermoélectrique est placé à 1 cm de la base du lingot.

Pour comparer entre eux les alliages de différentes compositions, nous avons choisi un type de refroidissement qui permet de conserver les structures métastables. Une vitesse de 1000°C/s. à 950°C convient très bien ; on l'obtient en utilisant une lingotière en cuivre à section rectangulaire de $5 \times 20 \text{ mm}^2$ et de 150 mm de hauteur. Une circulation d'eau dans ses parois assure l'évacuation de la chaleur.

Les compositions désirées sont obtenues à partir de l'alliage de base fer-carbone, de fer électrolytique et de silicium en morceaux.

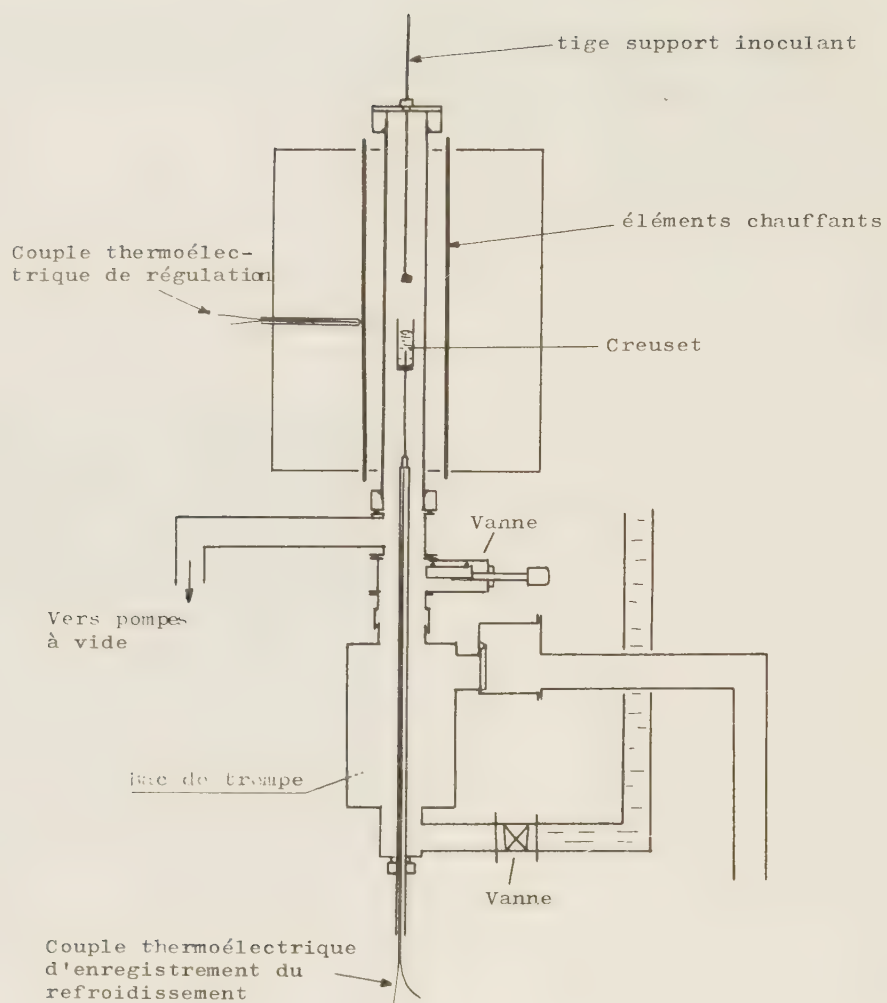
4 - Préparation au four à résistance des échantillons destinés à l'étude des fronts de diffusion

a) Description de l'appareillage (figure 2)

Nous avons utilisé un four à baguettes de carborundum dont la température maximale d'utilisation est de 1400°C. L'enceinte laboratoire est constituée par un tube d'alumine recristallisée de 5 cm de diamètre intérieur. Nous avons équipé la partie supérieure de ce four à l'aide d'un système d'introduction et de mise en contact avec l'alliage fondu d'un morceau d'inoculant. Un hublot permet d'observer et de contrôler le bon déroulement des opérations. A la partie inférieure, nous avons adapté un système de trempe dynamique, solidaire du tube laboratoire, qui peut être isolé par une vanne à passage direct. L'ensemble tube laboratoire et bac de trempe est maintenu sous un vide de 5.10^{-3} torr par un groupe de pompage constitué d'une pompe à palettes associée à une pompe à diffusion d'huile. Un creuset silico-alumineux (figure 3) contenant 40 g. de métal de base est supporté par un tube en acier réfractaire monté lui-même à l'extrémité d'une gaine en cuivre refroidie par circulation d'eau. Cet ensemble peut être déplacé verticalement pour être amené de la position de chauffage à la position de trempe (figure 2b) sans interruption du vide.

b) Chauffage, régulation et mesure des températures

Commandée par un couple thermoélectrique platine/platine rhodié à 10 %, la régulation thermique du four est assurée par un régulateur à action proportionnelle qui agit sur le servo-moteur d'un autotransformateur variable. Un deuxième couple thermoélectrique placé au centre du creuset et protégé par une gaine d'alumine permet de mesurer la température de l'échantillon pendant toute l'expérience, y compris la trempe. Les indications du thermocouple sont reçues sur un enregistreur galvanométrique à suiveur de spot.



I - POSITION CHAUFFAGE

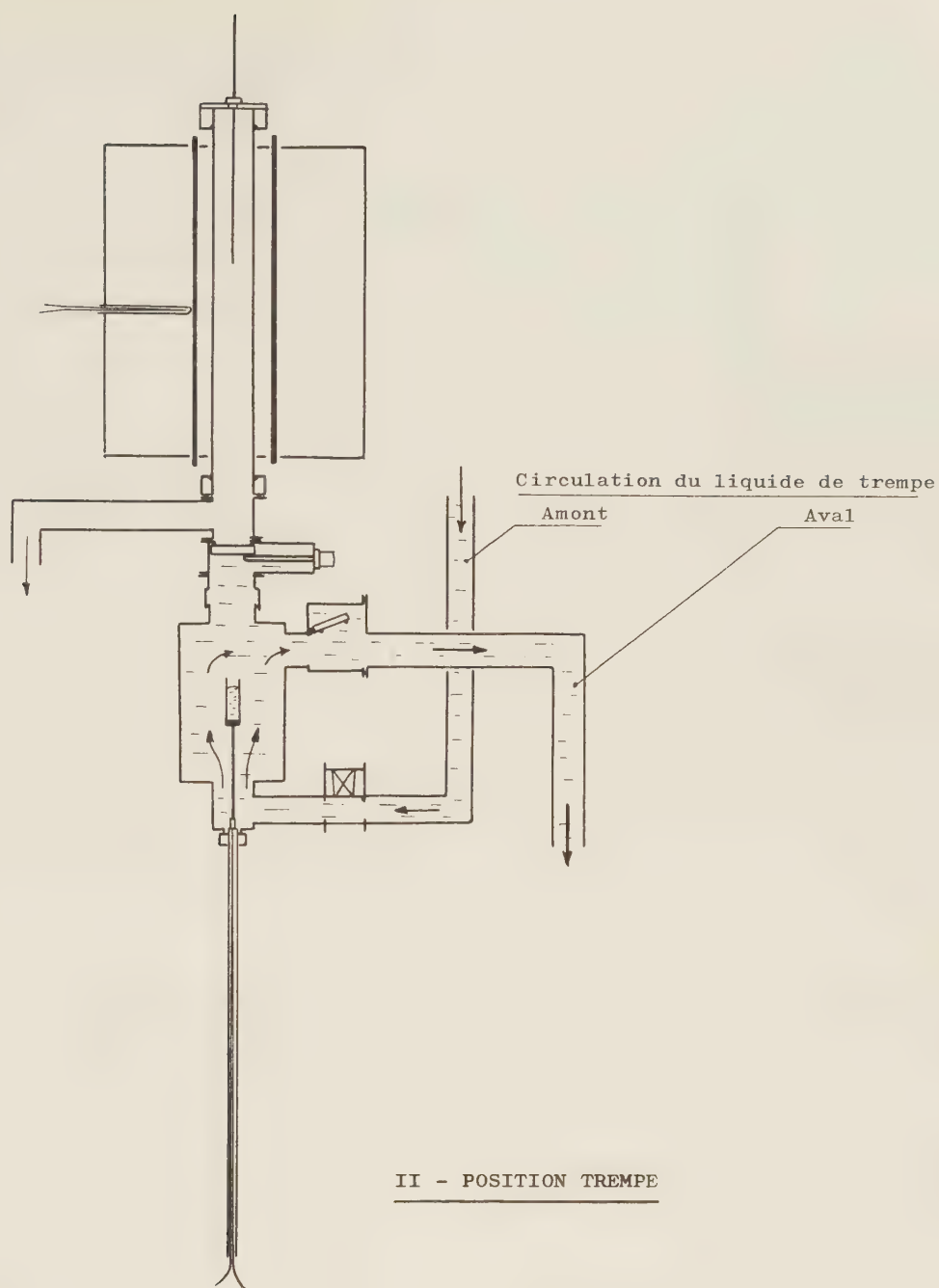


FIGURE 2

Schéma du four à baguettes de carbomundum muni de dispositifs d'inoculation et de trempe

- a) position de chauffage*
- b) position de trempe*

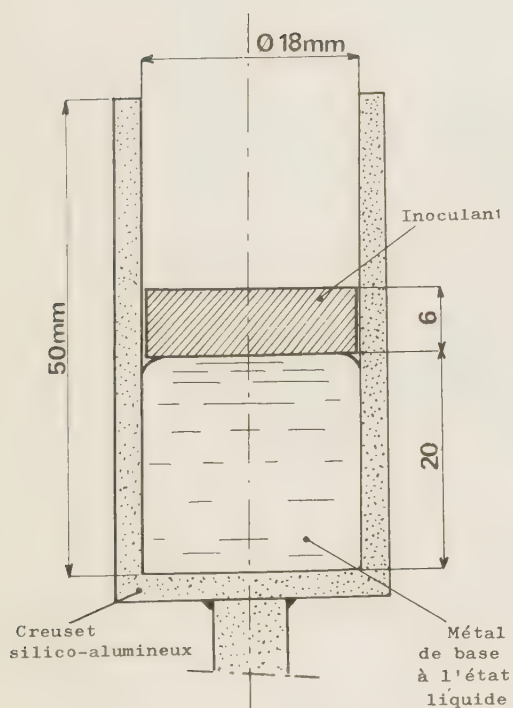


FIGURE 3

Creuset en silico-alumineux contenant le métal de base et la pastille d'inoculant reposant sur la surface de ce métal.

a) Description du système de trempe

Le bac de trempe comprend une enceinte principale sous vide qui peut-être isolée du four et du groupe de pompage par la vanne à passage direct, quand le creuset est en position basse. Cette enceinte principale est reliée par sa base à un réservoir contenant 70 litres d'eau. Ce réservoir est situé à un niveau supérieur à celui du bac de trempe et isolé de celui-ci par une vanne à clapet de grosse section dont la manipulation est très rapide. En aval de l'enceinte principale, un réservoir accueille l'eau de refroidissement. L'isolement est assuré par un clapet de sécurité fonctionnant en dépression.

d) Description d'une manipulation

Par une porte de visite située dans l'enceinte principale du bac de trempe, on place le creuset sur son support. Il est scellé, en même temps que la gaine de thermocouple avec un ciment réfractaire. Le métal est alors mis dans le creuset. A la partie supérieure du four, on fixe une pastille de l'inoculant à l'extrémité d'un fil de tungstène. L'ensemble four et bac de trempe est mis sous vide. L'échantillon est en position chauffage. Après un maintien de 15 minutes du métal à la température désirée, on amène directement l'inoculant au-dessus du creuset pour lui permettre de s'échauffer. Le contact est ensuite établi entre l'inoculant et l'alliage de base. On le maintient pendant le temps choisi. L'ensemble est ensuite descendu dans le bac de trempe. La vanne d'isolement est actionnée et, la circulation d'eau est établie s'il y a lieu. Nous avons utilisé deux types de refroidissement : l'un, sous vide, dans le bac de trempe et l'autre avec la circulation d'eau. La durée de la manipulation est de l'ordre de 5 secondes et la durée de passage de l'eau de 10 secondes.

5 - Préparation au four à arc des échantillons pour l'étude des fronts de diffusion

Nous utilisons un four à arc à électrode de tungstène. On opère sous une pression de 500 Torr d'argon. Une plaquette d'alliage de base, type fer-carbone, dont la partie supérieure est polie au diamant, est placée sur la sole du four. Un morceau de l'alliage inoculé est posé sur l'alliage de base. L'arc est établi. Le métal d'apport fond et diffuse dans le métal de base qui ne fond que superficiellement. Il n'est pas possible de mesurer la température au moment de la diffusion. D'ailleurs, il n'est pas certain que les alliages soient à la même température. Cependant, on a l'avantage de réaliser des fronts de diffusion de bonne planéité. D'autre part, l'expérience nous a montré la similitude entre les résultats obtenus dans ces conditions et ceux que l'on obtient dans les essais effectués au four à résistance avec

le bac de trempe, bien qu'au four à arc ce soit l'alliage fer-silicium qui est totalement fondu, alors qu'au four à résistance, c'est l'alliage fer-carbone qui est entièrement à l'état liquide.

III - METHODES D'EXAMEN

1 - Etude micrographique

Les échantillons sont découpés sous eau à la tronçonneuse. Ils sont ensuite soigneusement polis sous eau au papier abrasif puis jusqu'à la pâte de diamant de 0,25 μ . Ils sont examinés ensuite au microscope métallographique en lumière naturelle et en lumière polarisée. Une attaque sélective ultérieure permet de mettre en évidence certains constituants. Nous avons du nital à 4 % d'acide nitrique pour les alliages à faible teneur en silicium et pour les teneurs plus élevées un réactif dont voici la composition :

- 10 ml d'acide nitrique
- 2 ml d'acide fluorhydrique
- 88 ml d'eau distillée

La cémentite et le silico-carbure se distinguent facilement par attaque thermique grâce à leurs vitesses d'oxydation différentes. Le silico-carbure reste clair alors que la cémentite se colore rapidement en brun foncé.

Un microduromètre adapté au microscope optique permet d'identifier les constituants de nos alliages. Dans nos essais, nous avons employé la charge de 30 grammes.

Pour l'étude au microscope électronique, nous avons utilisé la méthode d'amincissement des échantillons mise au point par R. Faivre, J.M. Schissler et A. Simon (14, 15, 16).

2 - Etude dilatométrique

Nous avons utilisé un dilatomètre différentiel à enregistrement photographique du type Chévenard avec une amplification de $\times 600$. L'échantillon et l'étalon en pyros ont une longueur de 2 cm. La vitesse de chauffage est de 300°C/heure.

3 - Analyse radiocristallographique

Cette étude a été faite sur échantillon massif et sur poudre. Nous avons utilisé un diffractographe à anticathode de cobalt. On sélectionne le rayonnement K_{α} à l'aide d'un monochromateur à lame de quartz courbe. Les échantillons massifs sont étudiés sur un goniomètre à compteur. Les poudres sont obtenues par meulage à l'aide d'une meule de corindon dans un bain d'alcool. Elles sont analysées à l'aide d'une chambre photographique multiple à focalisation Guinier-de-Wolf qui donne quatre clichés à la fois.

4 - Analyse à la microsonde de Castaing

La répartition des éléments, dans les différentes structures observées, est mise en évidence d'une façon très précise. Nous avons utilisé trois techniques différentes.

a) Analyse qualitative par image X

La répartition de chacun des éléments fer carbone, ou silicium parmi les différentes phases, apparaît sur l'écran d'un oscillographe. C'est ainsi que le graphite apparaît en clair sur l'image X. Les plages analysées sont des surfaces carrées dont le côté est égal selon le cas à 100, 200 ou 300 μ . Elles sont sélectionnées à l'aide d'un microscope optique à un grossissement de 400.

4. Méthode d'analyse semi-quantitative par balayage

L'échantillon est déplacé sous le faisceau électronique suivant une droite. Les variations de composition le long de cette droite sont suivies sur un enregistreur X-t. Par cette méthode on met bien en évidence les changements de composition au passage d'une phase à l'autre et en particulier, les microségrégations.

5. Méthode d'analyse ponctuelle

C'est l'analyse quantitative d'un élément de volume dont la surface est d'environ $1 \mu^2$. Suivant la tension d'accélération des électrons et la nature du métal, la pénétration du faisceau peut varier entre 0 et 1μ . La teneur en chaque élément est déterminée en mesurant le rapport entre les valeurs données par la chaîne de comptage pour le mélange analysé et pour un témoin constitué par l'élément à doser pris à l'état pur. Il faut néanmoins tenir compte de plusieurs facteurs de correction. Un programme, établi par M. Ruste, du laboratoire de Génie Métallurgique, traité sur ordinateur I.B.M. permet d'obtenir directement les valeurs corrigées.

Ces analyses sont correctes pour le fer et le silicium. Malheureusement, dans les conditions actuelles de fonctionnement de la microsonde qui n'est pas équipée d'un décontaminateur, le dosage du carbone n'est pas valable.

5 - Analyses thermiques

La formation des différents constituants à partir de l'état liquide est abordée par analyse thermique différentielle (17). Dans un four à haute température fonctionnant avec des résistances de tungstène ou de molybdène nous avons placé côte à côte deux creusets en réfractaire à base de silicate d'alumine dont la contenance est de 2 cm^3 . Pour chaque essai, nous utilisons 9 grammes de métal (figure 4).

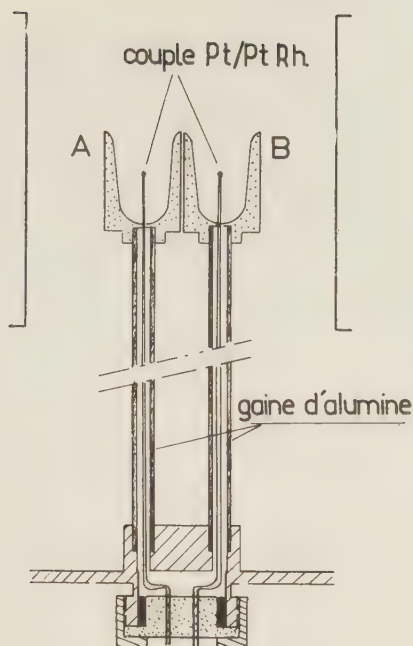


FIGURE 4

Dispositif d'analyse thermique différentielle : les deux creusets en réfractaire à base de silicate d'alumine sont placés côte à côte dans la zone de chauffage. Chacun d'eux est supporté par une gaine d'alumine qui sert de guide aux fils des couples Pt/Pt.Rh à 10 % dont les soudures sont placées aux centres des creusets. Les couples sont protégés par de la poudre d'alumine déposée à l'aide d'un chalumeau oxyacétylénique.

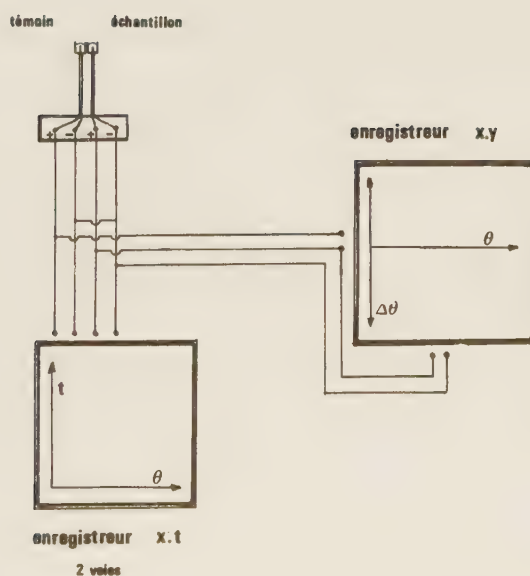


FIGURE 5

Branchement des appareils enregistreurs. Les courbes de refroidissement de l'échantillon et du témoin sont obtenues sur l'enregistreur X-t. La courbe différentielle $\Delta\theta = \theta_E - \theta_X = f(\theta)$ est tracée sur l'enregistreur X-Y.

Ces creusets sont supportés par deux gaines d'alumine sur lesquelles ils viennent s'encastrent. L'un d'eux contient l'échantillon dont on veut étudier la solidification ; l'autre est réservé au témoin qui doit être choisi de façon à n'amener aucune perturbation thermique pendant la période de solidification de l'échantillon à étudier. Les autres particularités de notre témoin sont : une température de solidification basse, une tension de vapeur négligeable dans un large domaine de température au-dessus de son point de fusion. Nous avons choisi, pour cette étude, l'alliage eutectique silicium-nickel à 38 % de silicium dont le point de fusion est de 968°C.

La mesure des températures dans chaque creuset est réalisée à l'aide de couples thermoélectriques platine/platine rhodié à 10 %. Ils pénètrent dans le four par des passages étanches au vide situés à la base du support des creusets. Ils sont protégés du métal en fusion par un revêtement de poudre d'alumine très fine réalisé par projection au chalumeau oxyacétylénique. L'enregistrement simultané des refroidissements de l'échantillon et du témoin est fait sur un enregistreur à suiveur de spot à deux voies (*figure 5*). Les sensibilités employées sont 1 cm pour 1 mV et 25 mm pour 1 minute. Sur un enregistreur X-Y nous obtenons la courbe différentielle $\Delta\theta = f(\theta)$ à condition de mettre en opposition les forces électromotrices des thermocouples. Les sensibilités employées sont 0,2 mV par cm pour $\Delta\theta$ et 0,5 mV par cm pour θ .

CHAPITRE II

ETUDE D'ALLIAGES FER-CARBONE ET FER-CARBONE-SILICIUM DE TYPE FONTE

I - LES ALLIAGES FER-CARBONE (18)

Avant d'aborder l'étude d'alliages ternaires fer-carbone-silicium, nous avons fait des alliages fer-carbone du type fonte refroidis dans des conditions bien déterminées. Notre but était de disposer d'un ensemble de structures auxquelles nous pourrions rattacher certaines structures des alliages fer-carbone-silicium. La vitesse de refroidissement de 1000°C/s mesurée à 950°C provoque la formation d'une structure de fonte blanche dans les alliages hypoeutectiques et dans les alliages eutectiques. La figure 6a est la micrographie d'un alliage contenant 2,3 % de carbone : un faible squelette ledeburitique apparaît aux joints de grains comme dans les aciers sauvages. Lorsque la teneur en carbone augmente, la quantité de ledeburite s'accroît au détriment des dendrites d'austénite primaire (figure 6b). On remarque d'ailleurs la structure très fine de cette forme dendritique. De plus, bien que l'on n'observe plus de cémentite secondaire classique, celle-ci apparaît sous une forme de type Widmanstätten qui est le reflet de la grande vitesse de refroidissement qu'a subi cet alliage. Quand on atteint presque la composition eutectique, on n'observe plus de dendrites et l'ensemble est constitué de ledeburite* extrêmement fine en lamelles plus ou moins orientées. On ne peut pas mettre en évidence la structure des cellules eutectiques au microscope métallographique (figure 6c). C'est pourquoi nous avons procédé à une

* Nota On sait qu'on ne peut pas observer la ledeburite à la température ambiante. Nous employons cependant ce terme au sens micrographique pour désigner l'ensemble de ses produits de décomposition.

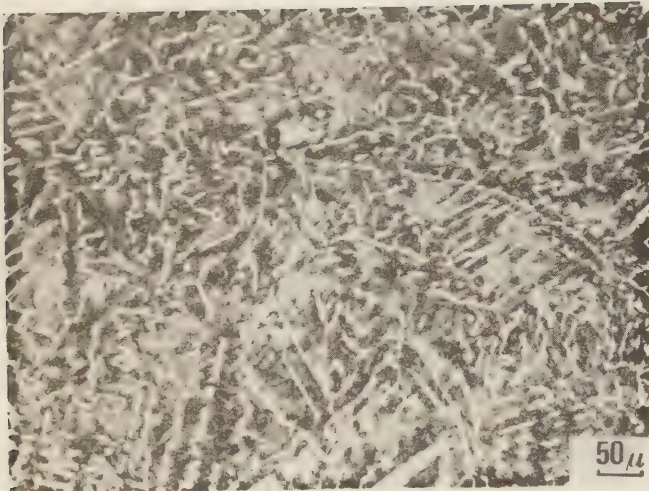
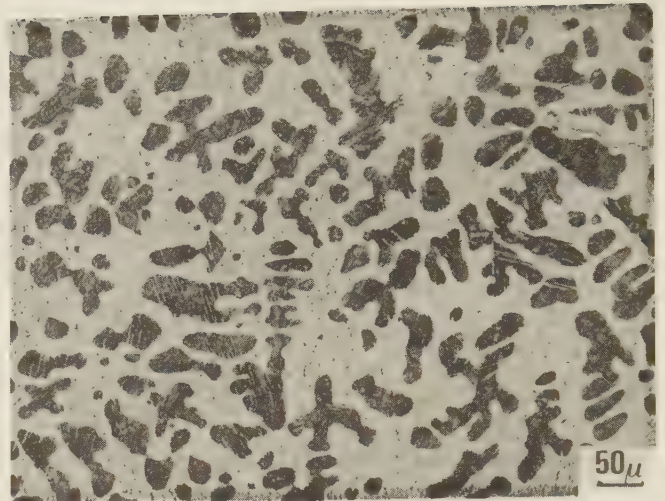
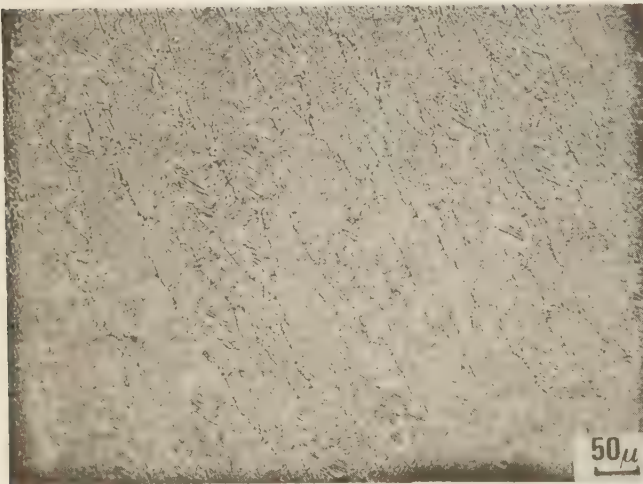
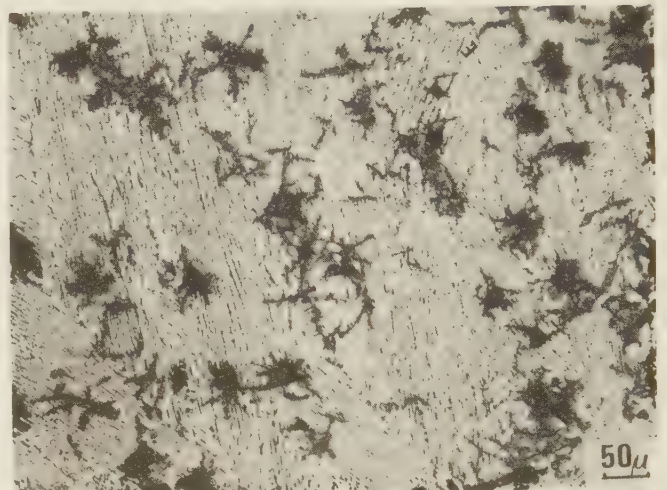
a**b****c****d**

FIGURE 6

Micrographies d'alliages fer-carbone du type fonte qui ont subi un refroidissement de 1000°C/s mesuré à 950°C

- a) Alliage hypoeutectique à 2,3 % C
un faible squelette ledeburitique apparaît aux joints de grains comme dans le cas des aciers sauvages
- b) Alliage hypoeutectique à 3,5 % C
Des plages ledeburitiques entourent les dendrites d'austénite décomposée en cémentite secondaire et perlite.
- c) Alliage de composition eutectique à 4,3 % C
La structure est uniquement formée des produits de décomposition de la ledeburite.
- d) Alliage de composition hypereutectique à 5,25 % C
Sur la matrice ledeburitique on observe du graphite primaire plus ou moins étoilé et à l'interface graphite-matrice une structure de type acier.



FIGURE 7

Micrographies électroniques obtenues sur lames ultra-minces. Structure des produits de décomposition des cellules d'austénite eutectique.

étude fine par observation de lames ultra-minces au microscope électronique (*figure 7*) (14, 15, 16). Sur cette figure, on remarque que l'austénite des cellules eutectiques s'est décomposée en un agrégat ferrito-perlitique. Il n'y a pas trace de cémentite comme on aurait pu l'envisager. De même, dans les alliages hypereutectiques nous n'obtenons jamais de cémentite primaire et cela quelle que soit la teneur en carbone, c'est du graphite primaire qui apparaît. Ainsi pour une teneur en carbone égale à 5,25 % (*figure 6d*), on a du graphite nodulaire plus ou moins étoilé. De plus, l'appauvrissement en carbone à l'interface graphite-matrice permet l'apparition locale d'une structure type acier. Le reste de la matrice est composé de ledeburite.

Pour les teneurs en carbone supérieures à 5,25 % (*figure 8*), un refroidissement identique ne conduit pas à des nodules étoilés mais à des particules de graphite lamellaire et de graphite sphéroïdal primaire. Sur toutes les plages que nous avons examinées, nous avons observé autour des particules de graphite une zone d'appauvrissement en carbone d'épaisseur constante. Le reflet cristallin en lumière polarisée des lamelles et des sphéroïdes nous permet de penser à un type de formation du graphite bien déterminé (*figure 8*).



Micrographies optiques d'un alliage fer-carbone hypereutectique à 6,13 % C refroidi à la vitesse de 1000°C/s mesurée à 950°C. Le graphite se présente sous la forme de grosses lamelles ou de sphéroïdes, souvent conjoints, ce qui confirme le caractère primaire des sphéroïdes.

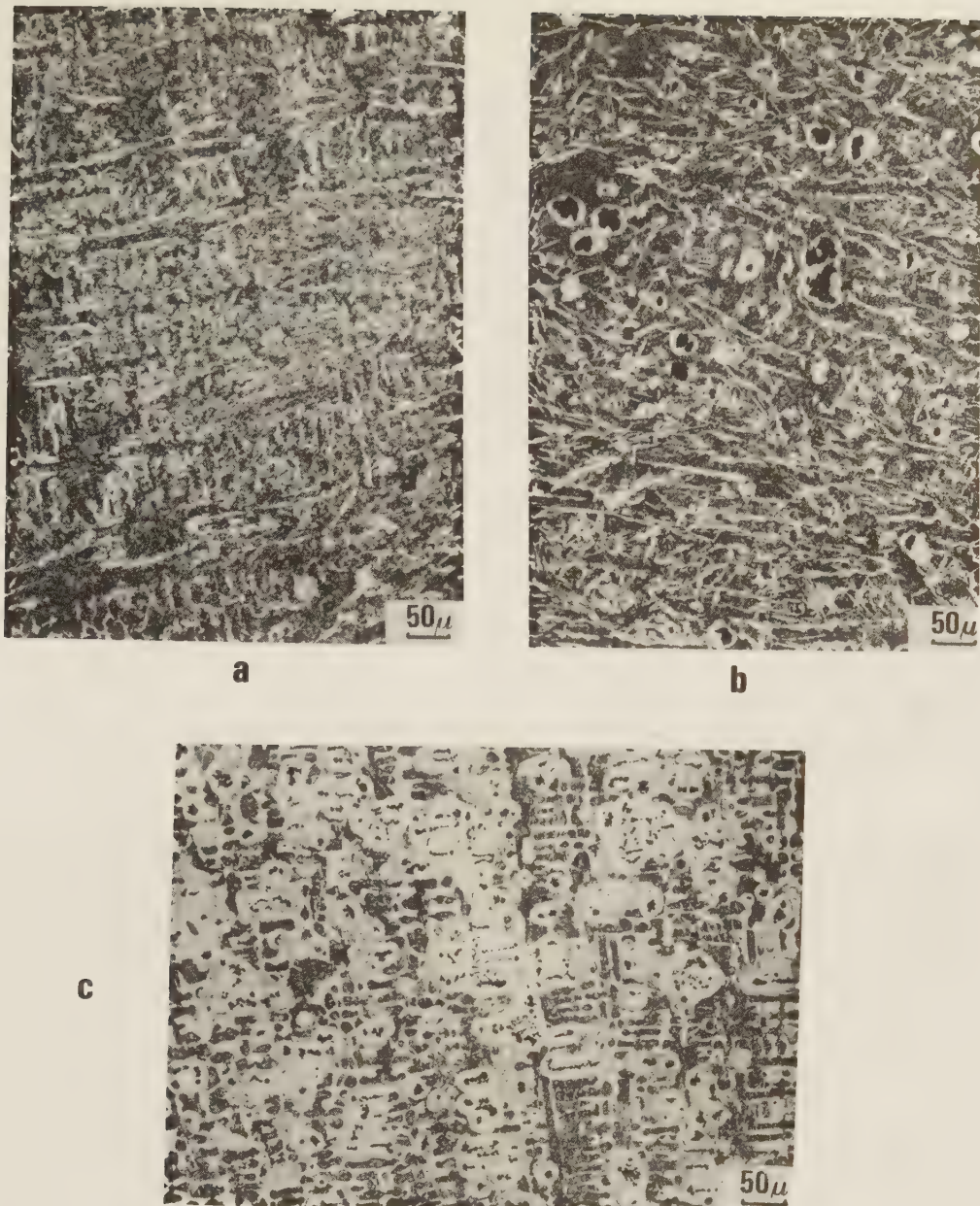


FIGURE 9

Micrographies optiques d'alliages fer-carbone-silicium contenant de 1,87 à 2,22 % C et de 2,56 à 7,52 % Si

- a) Alliage à 2,22 % C et 2,56 % Si
Structure formée d'un squelette dendritique très dense. Il y a peu de ledeburite. On distingue des aiguilles de cémentite provenant de la décomposition de l'austénite.
- b) Alliage à 1,87 % C et 4,86 % Si
Les nodules de graphite sont entourés d'une auréole de ferrite. On ne voit pas de ledeburite mais une forte densité d'aiguilles de cémentite secondaire rappelant celle des aciers proeutectoides.
- c) Alliage à 1,95 % C et 7,52 % Si
Le domaine interdendritique contient, au lieu de cémentite, un nouveau constituant le silico-carbure de Marles. Il y a deux types de dendrites de teneurs en silicium très différentes : les unes, silico-ferritiques apparaissent en clair et contiennent des nodules de graphite ; les autres, d'origine austénitique, sont formées des dernières traces de perlite.

En fondant sous argon dans un four à arc dont la sole de cuivre est refroidie par un courant d'eau, 10 grammes d'alliage fer-carbone à 4,76 % de carbone, nous avons obtenu un échantillon contenant à sa base de la cémentite primaire et à sa partie supérieure du graphite primaire. La condition d'obtention de la cémentite primaire dans les alliages purs est donc une très grande vitesse de refroidissement car, seule la zone inférieure de l'échantillon directement en contact avec la sole en cuivre possède une structure totalement solidifiée suivant le diagramme métastable.

II - LES ALLIAGES FER-CARBONE-SILICIUM

1 - Alliages fer-carbone-silicium contenant entre 1,87 et 2,22 % de carbone et de 2,56 à 7,52 % de silicium.

L'influence de la teneur en silicium dans les alliages dont la teneur en carbone est comprise entre 1,87 et 2,22 % est mise en relief dans la figure 9. La structure de l'alliage contenant 2,56 % de silicium et 2,22 % de carbone (figure 9a) est formée d'un squelette dendritique très dense. Il y a peu de ledeburite, quelques aiguilles de cémentite secondaire apparaissent en clair dans les dendrites. La composition de cet alliage en équivalent de carbone ($C + \frac{1}{3} Si$) (19) est d'environ 3 % et il n'y a aucune trace de graphitisation. Par contre, la structure micrographique (figure 9b) de l'alliage contenant 1,87 % de carbone et 4,86 % de silicium révèle de nombreux nodules de graphite entourés d'une bande de ferrite. Le carbone équivalent de cet alliage, soit 3,5 %, lui attribue une composition hypoeutectique. La structure micrographique ne présente pas cet aspect dendritique des fontes hypoeutectiques. Elle rappelle plutôt celle d'un acier hypereutectique possédant une forte densité de cémentite secondaire. Les clichés de rayons X mettent en évidence les constituants communs à ces deux derniers alliages, la cémentite et la ferrite ; les courbes dilatométriques permettent d'identifier la cémentite grâce à son point de Curie (figure 10).

La micrographie de la figure 9c est celle d'un alliage à 1,95 % de carbone et 7,52 % de silicium. On observe un changement important de la structure si on compare aux figures 9a et 9b. C'est l'augmentation de la teneur en silicium qui est la cause de cette évolution. D'une part on distingue

FIGURE 10

Courbes dilatométriques des alliages de la figure 9. Sur les courbes a et b, l'inflexion due au passage du point de Curie de la cémentite est nette. Sur la courbe c on ne la voit plus car l'alliage ne contient plus que quelques traces de cémentite (figure 9c).

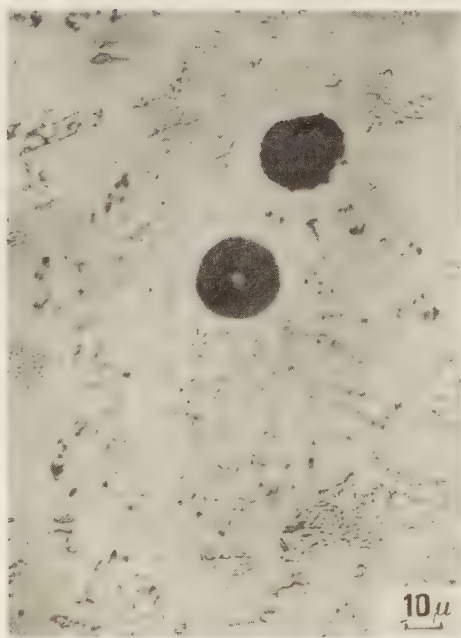
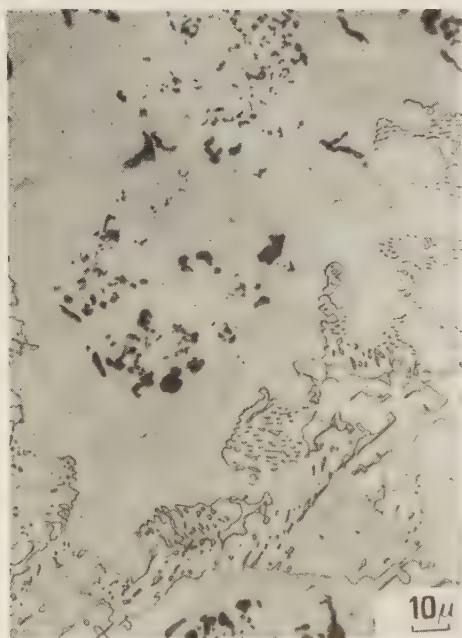
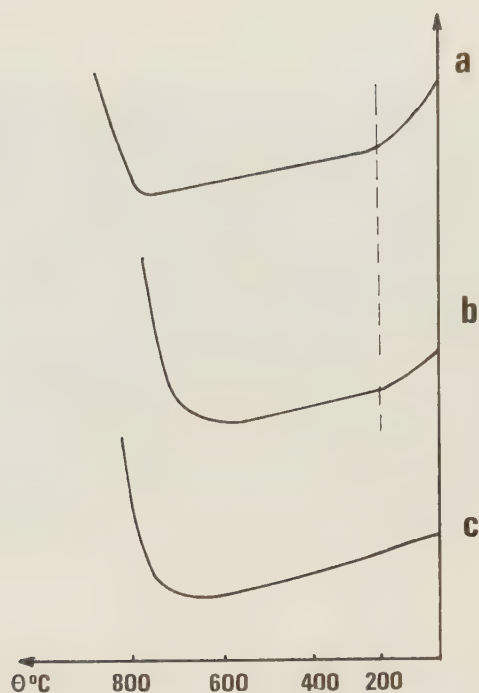


FIGURE 11

Micrographies optiques d'alliages contenant respectivement 0,35 % et 1,61 % C et 9,11 et 10,19 % Si. Dendrites de silico-ferrite contenant le graphite. Les espaces interdendritiques sont formés de silico-carbure de Marles.

- a) Alliage hypoeutectique à 0,35 % C et 9,11 % Si
Le graphite est sous forme de petits nodules déchiquetés
Les définitions hyper et hypoeutectiques se rapportent au diagramme stable Fe-C-Si de Schürmann et Hirsch (22)
- b) Alliage hypereutectique à 1,61 % C et 10,19 % Si
Le graphite d'origine primaire est sphéroïdal et le graphite eutectique très fin et court.

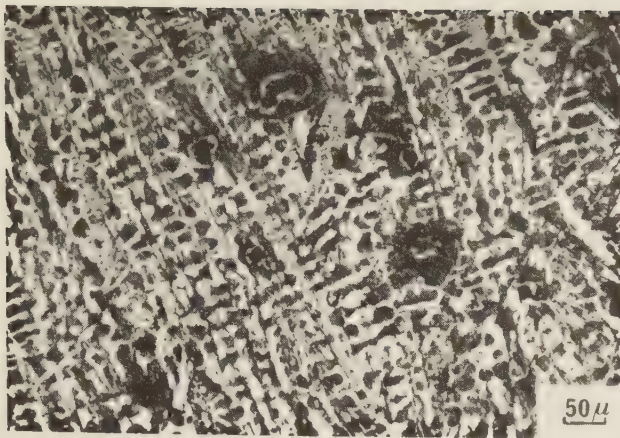
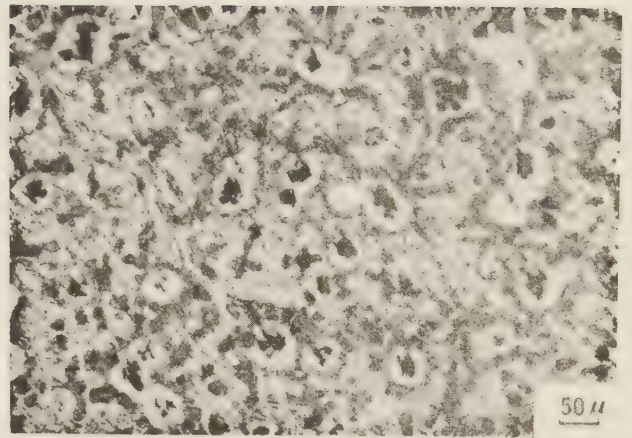
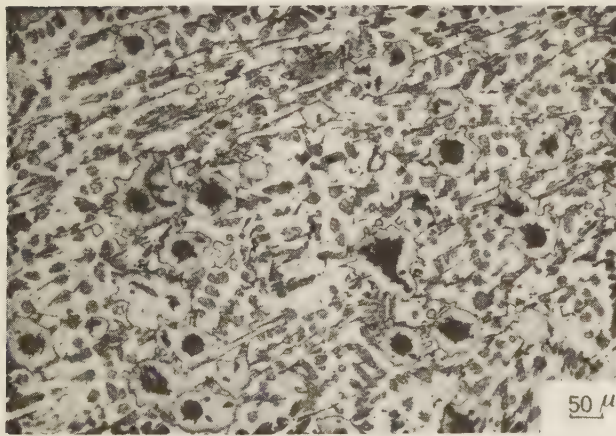
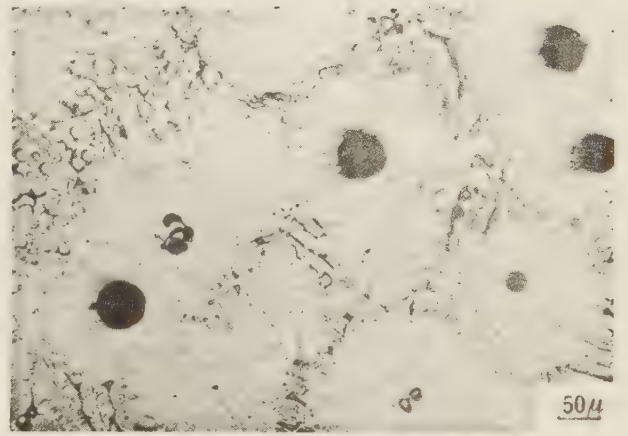
de la perlite très fine dans la structure dendritique, d'autre part les zones interdendritiques sont formées d'une seule phase que nous avons pu identifier comme étant le silico-carbure de Marles (23). Ce composé se distingue micrographiquement de la cémentite par le fait qu'il ne se colore pas en brun par chauffage. Des plages silico-ferritiques aux contours bien définis contiennent des nodules de graphite. On remarquera l'alignement de ces nodules parallèlement aux dendrites. Les clichés de rayons X mettent en évidence la silico-ferrite et la cémentite conjointement au silico-carbure de Marles.

2 - Comparaison entre les alliages contenant 9,11 et 10,19 % de silicium et respectivement 0,35 % et 1,61 % de carbone

Les micrographies de la figure 11 montrent que, pour ces teneurs élevées en silicium, il n'y a plus de cémentite. On a une structure dendritique composée de silico-ferrite et de silico-carbure. La différence de teneur en carbone de ces deux alliages se répercute sur la morphologie du graphite. Dans l'alliage à 0,35 % de carbone, le graphite apparaît sous la forme de petits nodules situés au centre des plages silicoferritiques. Ces nodules paraissent provenir d'une même zone de germination. Par contre si dans l'alliage à 1,61 % de carbone la proportion silicoferrite/silicocarbure paraît conservée, l'augmentation de la teneur en carbone provoque l'apparition de sphéroïdes d'origine primaire. Si on se réfère à la ligne d'eutexie du diagramme stable fer-carbone-silicium de Schürmann et Hirsch (21, 22) on voit que l'alliage de la figure 11 a a une composition hypoeutectique et l'alliage de la figure 11 b une composition hypereutectique.

3 - Alliages fer-carbone-silicium contenant entre 2,81 et 3,2 % de carbone et entre 2,63 et 9,91 % de silicium

Les micrographies de la figure 12 mettent en évidence l'évolution de la structure de ces alliages en fonction de l'accroissement de leur teneur en silicium. On reconnaît sur la figure 12a la structure dendritique des fontes

a**b****c****d****FIGURE 12**

Micrographies optiques d'alliages Fe-C-Si de teneurs en carbone comprises entre 2,81 et 3,2 % et de teneurs en silicium entre 2,63 et 9,91 %. Evolution de la structure en fonction de l'élévation de la teneur en silicium

- a) Alliage contenant 3,26 % C et 2,63 % Si
Structure dendritique des fontes hypoeutectiques. Quelques nodules de graphite sont disséminés dans celle-ci
- b) Alliage contenant 3,20 % C et 5,09 % Si
- c) Alliage contenant 3,05 % C et 7,17 % Si
Il reste encore quelques dendrites d'austénite décomposée. Les zones interdendritiques ne contiennent plus de ledeburite mais du silico-carbure. L'auréole de silico-ferrite entourant les sphéroïdes de graphite est bien délimitée. L'alliage a une composition hypereutectique (système stable).
- d) Alliage hypereutectique contenant 2,81 % C et 9,91 % Si
La structure est uniquement composée de silico-ferrite dans laquelle on retrouve tout le graphite sphéroïdal et le graphite eutectique. Ce dernier révèle le contour de dendrites décomposées. Les zones interdendritiques sont occupées par le silico-carbure de Marles.

hypoeutectiques. Comme nous l'avons déjà dit (*figure 9*), des nodules de graphite sont disséminés dans l'ensemble de l'échantillon. Ils sont entourés d'une bande étroite de ferrite suivie d'un domaine plus important de perlite. Nous donnerons une explication à la présence de ce type de graphite dans l'étude de l'influence du refroidissement sur la structure de ces alliages.

La *figure 12b* révèle une structure dont le degré de saturation eutectique a augmenté. L'attaque thermique permet de mettre en évidence le silicocarbure qui remplace en grande partie la ledeburite. La *figure 12c* confirme cette évolution. Il y a encore quelques traces de cémentite. Elles proviennent de la décomposition de l'austénite constituant les dendrites. Les zones interdendritiques sont occupées par un eutectique silicoferrite-silicocarbure de Marles (23). Dans les *figures 12 b - 12 c*, l'auréole de ferrite entoure les nodules de graphite qui ont une forme très proche de celle du graphite sphéroïdal. On remarque sur la *figure 12c* le contour bien défini des zones ferritiques voisines du silicocarbure. La *figure 12d* représente la structure que l'on observe pour les alliages hypereutectiques riches en silicium. Le silicocarbure occupe les espaces interdendritiques. Les dendrites de silicoferrite contiennent à la fois des sphéroïdes de graphite et du graphite eutectique très fin. Nous avons vérifié par dilatométrie (*figure 13*) cette évolution de l'aspect micrographique avec la teneur en silicium. Le point de Curie de la cémentite est très net pour les alliages dont la teneur en silicium est basse. Le changement de pente est à peine visible dans l'alliage à 7,17 % de silicium. Par analyse radiocristallographique, on observe la présence de cémentite jusqu'à 7,17 % de silicium; le silicocarbure est mis en évidence aux rayons X à partir de l'alliage à 5,09 % de silicium. On note également la variation du paramètre cristallin de la ferrite depuis 2,866 Å lorsqu'il n'y a pas de silicium, jusqu'à 2,839 Å pour les alliages à 10 % de silicium.

4 - Alliages fer-carbone-silicium contenant plus de 4,08 % de carbone (*figure 14*)

L'alliage à 4,18 % de carbone et 2,91 % de silicium (*figure 14 a*) possède une structure truitée formée d'une part, pour la partie solidifiée suivant le diagramme labile, de ledeburite assez grossière et d'autre part pour la zone

FIGURE 13

Dilatométries des alliages de la figure 12. Les courbes a et b présentent le point de Curie de Fe_3C .

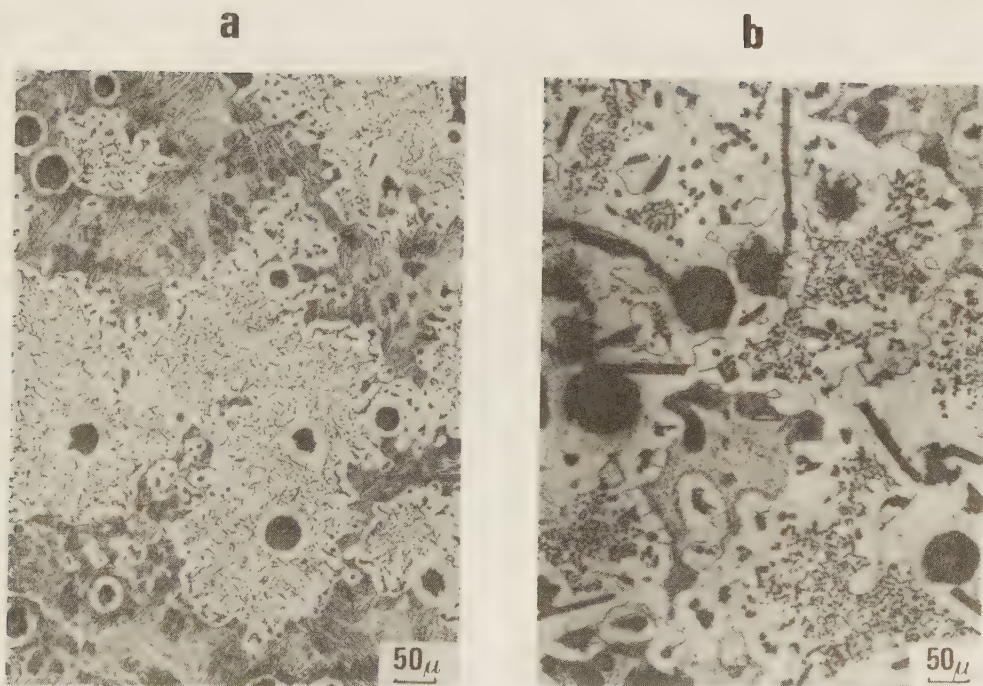
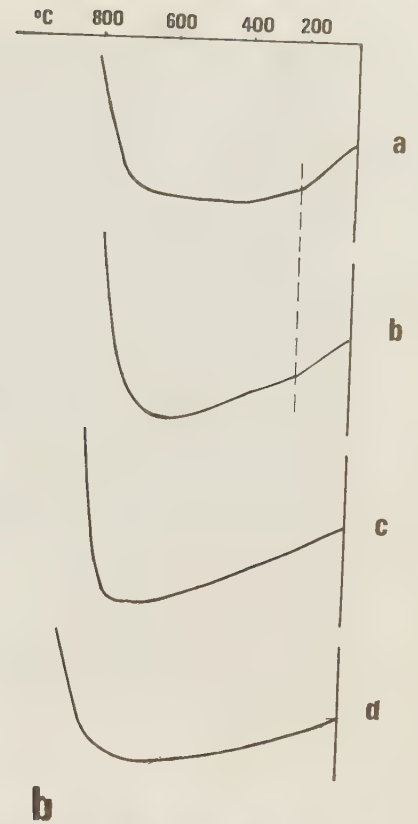


FIGURE 14

Micrographies d'alliages Fe-C-Si contenant entre 4,08 et 4,18 % C et respectivement 2,91 et 5,27 % Si

- a) Alliage à 4,18 % C et 2,91 % Si
Structure treuillée formée sur les bords de l'échantillon par de la ledeburite assez grossière et au centre par une matrice ferritique contenant du graphite eutectique. Au bord et au centre on observe du graphite sphéroïdal.
- b) Alliage à 4,08 % C et 5,27 % Si

Il n'y a plus de cémentite donc plus de ledeburite. On voit un eutectique très fin. Le graphite primaire est de forme lamellaire ou sphéroïdale ; le graphite eutectique est assez grossier.

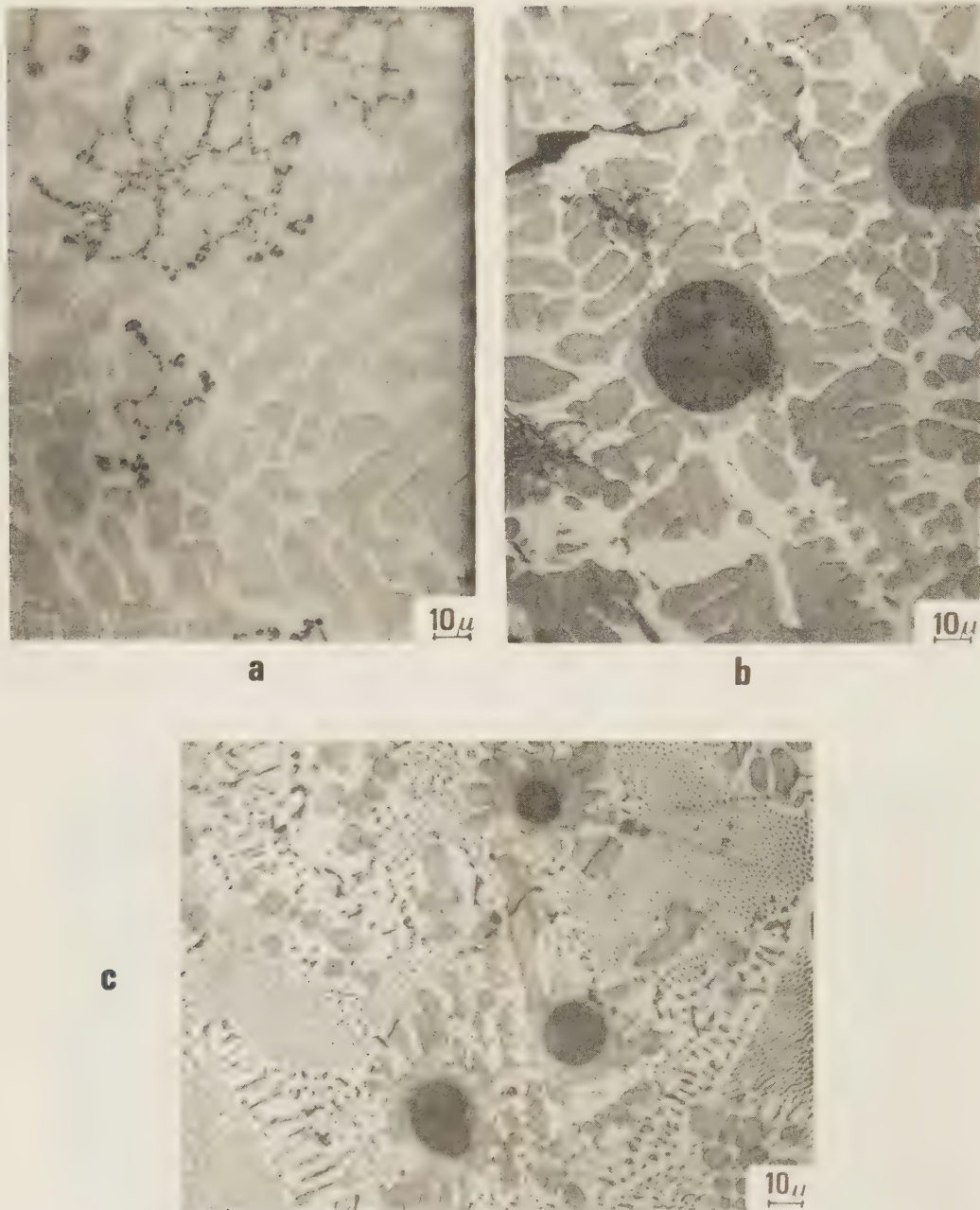


FIGURE 15

Micrographies d'alliages fer-carbone-silicium contenant de 1,52 à 4,2 % C et 10 à 15 % Si

a) Alliage à 1,52 % C et 11 % Si

Structure dendritique composée de silico-carbure en clair et de silico-ferrite en sombre ; des zones traitées contiennent des flots dans lesquels le silico-carbure est remplacé par du graphite eutectique. L'alliage a une composition hypoeutectique.

b) Alliage à 3,5 % C et 10 % Si

Structure comparable à celle de la figure 16 a. On constate que pour une teneur voisine en Si, on a la même proportion de dendrites. Certaines d'entre elles contiennent du graphite sphéroïdal. L'alliage a une composition hypereutectique.

c) Alliage à 4,2 % C et 15 % Si

L'élévation de la teneur en silicium modifie le rapport entre les zones dendritiques et interdendritiques. Le graphite est sphéroïdal.

solidifiée suivant le système stable, de graphite eutectique dans une matrice ferritique. Dans ces deux zones, on observe du graphite sphéroïdal du type primaire entouré d'une couronne de ferrite. Pour un alliage à 5,27 % de silicium et 4,08 % de carbone (*figure 14 b*), il n'y a plus de ledeburite. Celle-ci est remplacée par un eutectique très fin. On constate que la graphitisation est plus importante que dans l'alliage précédent moins riche en silicium. L'absence de cémentite est confirmée par la dilatométrie et le cliché de rayons X.

5 - Alliages fer-carbone-silicium contenant plus de 10 % de silicium

La *figure 15* concerne les alliages contenant de 10 à 15 % de silicium et divers teneurs en carbone. Le silico carbure de Marles (23) est associé à la silico-ferrite. Il apparaît clair sur les micrographies, dans les espaces interdendritiques. La silico-ferrite grise constitue les dendrites. Les alliages de composition hypereutectique (*figure 15 b*) contiennent du graphite sphéroïdal qui est toujours au centre des dendrites de silico-ferrite. On constate, pour l'alliage à 15 % de silicium et 3,5 % de carbone (*figure 15c*) que la structure interdendritique ressemble à celle de la ledeburite. Les micrographies obtenues au microscope à balayage mettent bien en évidence cette structure eutectique (*fi-*

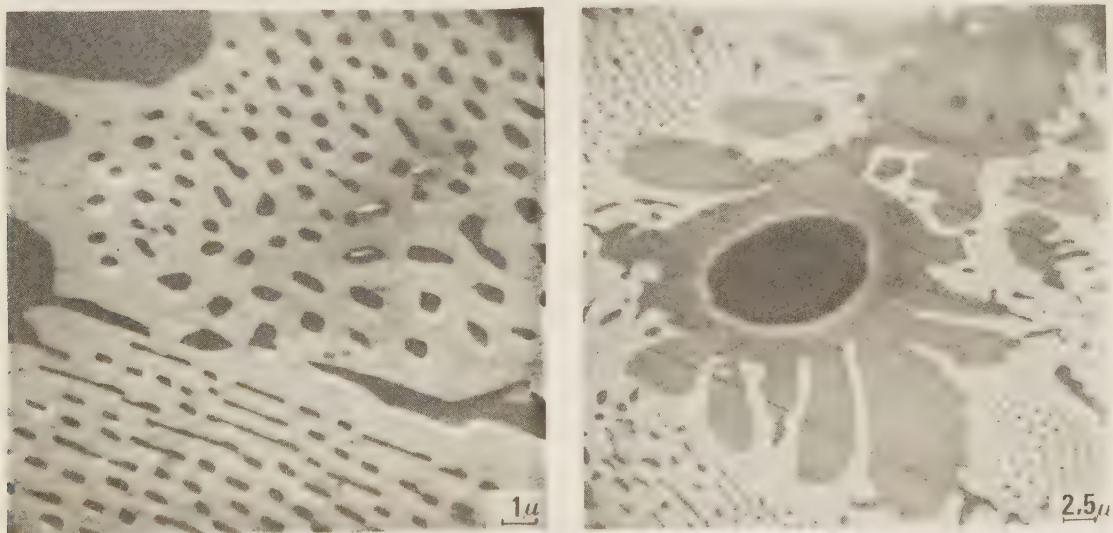
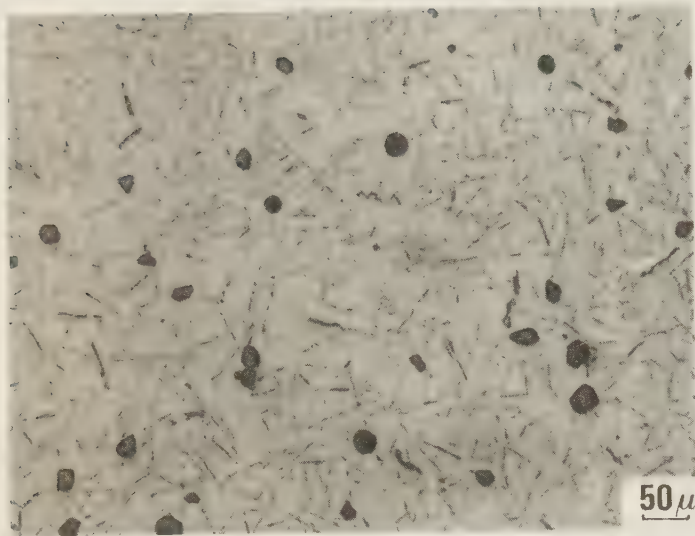
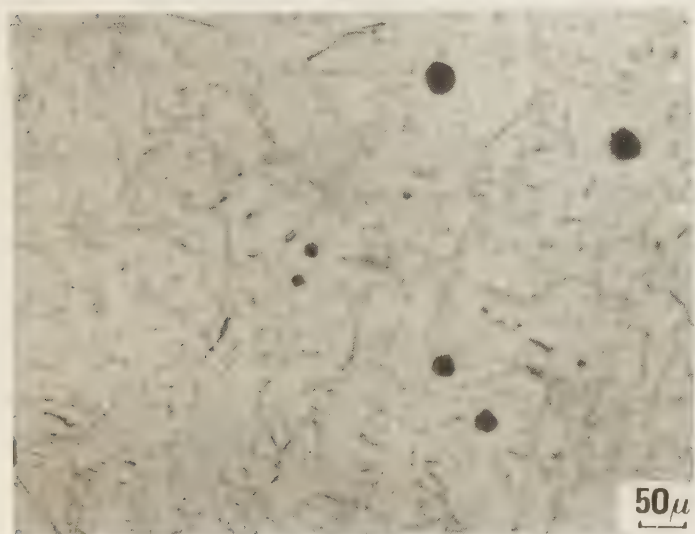
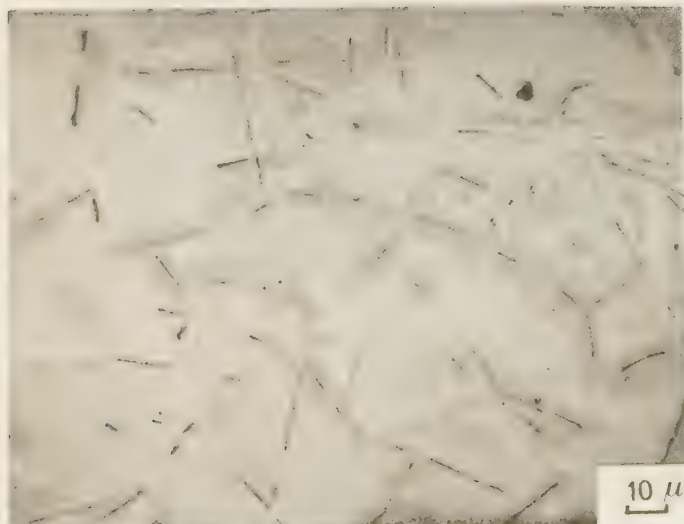


FIGURE 16

Micrographies obtenues au microscope à balayage sur un alliage Fe-C-Si à 4,2 % C et 15 % Si (micrographie optique 15 C)

- a) eutectique à structure cellulaire formé d'une matrice de silico-carbure et de silico-ferrite et de cellules ferritiques.
- b) dendrite de silico-ferrite contenant un sphéroïde de graphite.

a**b****c****FIGURE 17**

Micrographies d'alliages contenant plus de 15 % de silicium. Les deux formes de CSi sont mises en évidence. Les figures a et b concernent un même alliage Fe-C-Si à 1,06 % C et 17,3 % Si dont la matrice est formée de Fe_3Si .

- a) Dans la partie de l'échantillon refroidie très rapidement, le carbure de silicium est réparti uniformément. La forme équiaxe se trouve à l'état de grosses particules. Le graphite sphéroïdal ne lui est pas associé.
- b) Dans la partie de l'échantillon refroidie plus lentement, la répartition de CSi lamellaire est identique à celle que donne la figure a. Il n'y a plus de carbure de silicium équiaxe. Les particules de graphite sphéroïdal sont plus grosses.
- c) Alliage Fe-C-Si à 0,26 % C et 20 % Si. Seule la forme lamellaire de CSi est présente. Elle apparaît dans la phase Fe_5Si_3 (grise). La matrice, en clair, est formée de Fe_3Si .

gure 16). C'est à partir des teneurs en silicium supérieures à 15 % (figure 17) que l'on commence à voir du carbure de silicium sous deux formes différentes, l'une équiaxe et l'autre lamellaire (24). Dans les alliages hypoeutectiques on ne rencontre que la forme lamellaire (figure 17 c). Dans les alliages hypereutectiques, on observe l'une et l'autre de ces deux formes (figure 17a - 17 b). Cependant, lorsque la teneur en silicium augmente le carbure de silicium lamellaire disparaît. Aux teneurs supérieures à 20 % de silicium, il n'y a plus que le carbure de silicium équiaxe. Il faut noter que pour les teneurs comprises entre 15 et 20 % de silicium, le graphite sphéroïdal se forme indépendamment du carbure de silicium équiaxe. Cela se produit en particulier lorsqu'on fond un échantillon dans un four à arc à sole de cuivre refroidie par un courant d'eau. Le refroidissement n'est pas uniforme. La face inférieure est le siège d'une solidification plus rapide. On constate que tout le carbure de silicium équiaxe est rassemblé dans la partie basse de l'échantillon, alors que le graphite sphéroïdal se rassemble dans la partie haute uniformément. Le carbure de silicium lamellaire est réparti dans l'échantillon. S'il n'y a aucun lien apparent entre les nodules de graphite et le carbure de silicium équiaxe pour ces alliages dont la teneur en silicium est inférieure à 20 %, les alliages

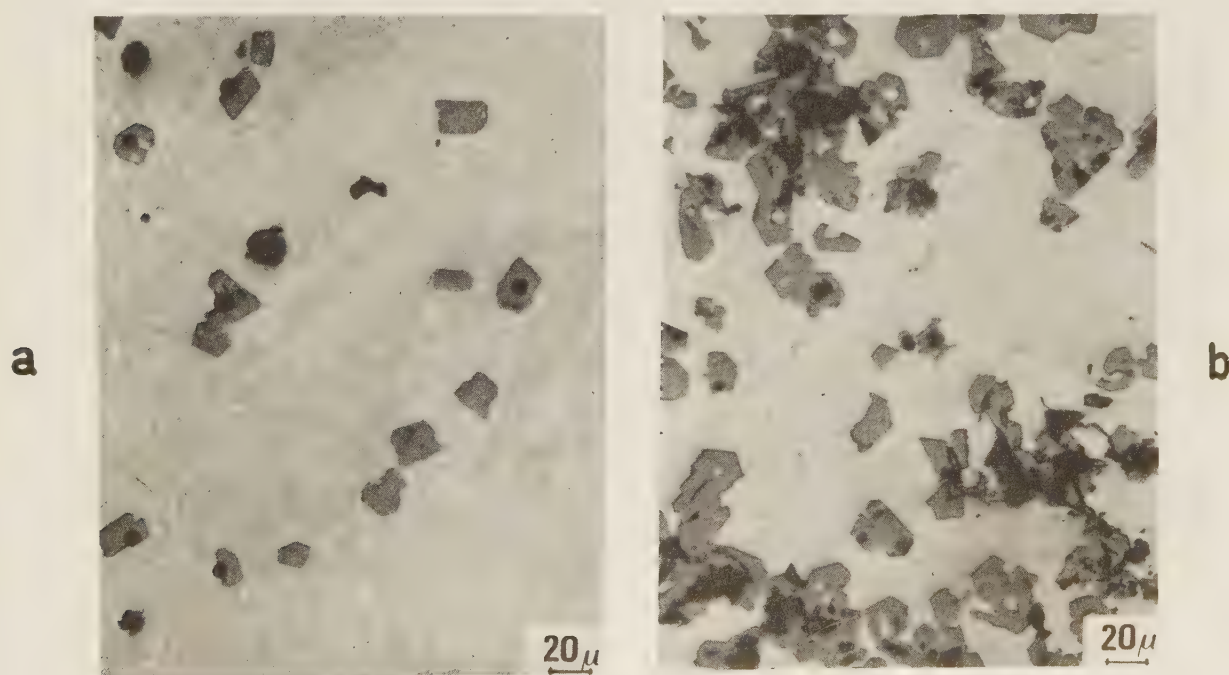


FIGURE 18

Aspect micrographique d'alliages Fe-C-Si contenant plus de 20 % de silicium.

a) Alliage contenant 3,4 % C et 20 % Si

Fe_3Si en clair et $FeSi_3$ composent la matrice. Des grains de CSi équiaxes liés à des nodules de graphite apparaissent. Il n'y a plus de CSi lamellaire. Quelques particules de graphite nodulaire sont isolées.

b) Alliage contenant 2,8 % C et 34 % Si. Dans une matrice Fe-Si, on a du CSi en gros amas ; toutes les particules de graphite sont liées à des particules de CSi .

contenant plus de 20 % de silicium présentent au contraire du graphite qui se forme presque toujours sur des grains de carbure de silicium équiaxe. La figure 18 révèle la structure de ces alliages : si on retrouve quelques sphéroïdes bien formés, il faut noter que le graphite en contact avec le carbure de silicium se trouve le plus souvent sous formes de nodules et même parfois de plaquettes de graphite. Dans un alliage à 34 % de silicium, on n'observe plus que du carbure de silicium sans trace de graphite du moins dans les conditions précises où nous avons opéré. A partir des alliages à 20 % de silicium (figure 18), on observe dans la matrice qui était pour les teneurs plus basses uniquement constituée de Fe_3Si , un nouveau constituant Fe_5Si_3 . Le carbure de silicium lamellaire est généralement associé à ces zones plus riches. A partir de 23 %, on voit apparaître FeSi à côté de Fe_5Si_3 . Puis cette dernière phase disparaît progressivement lorsque la teneur en silicium s'élève.

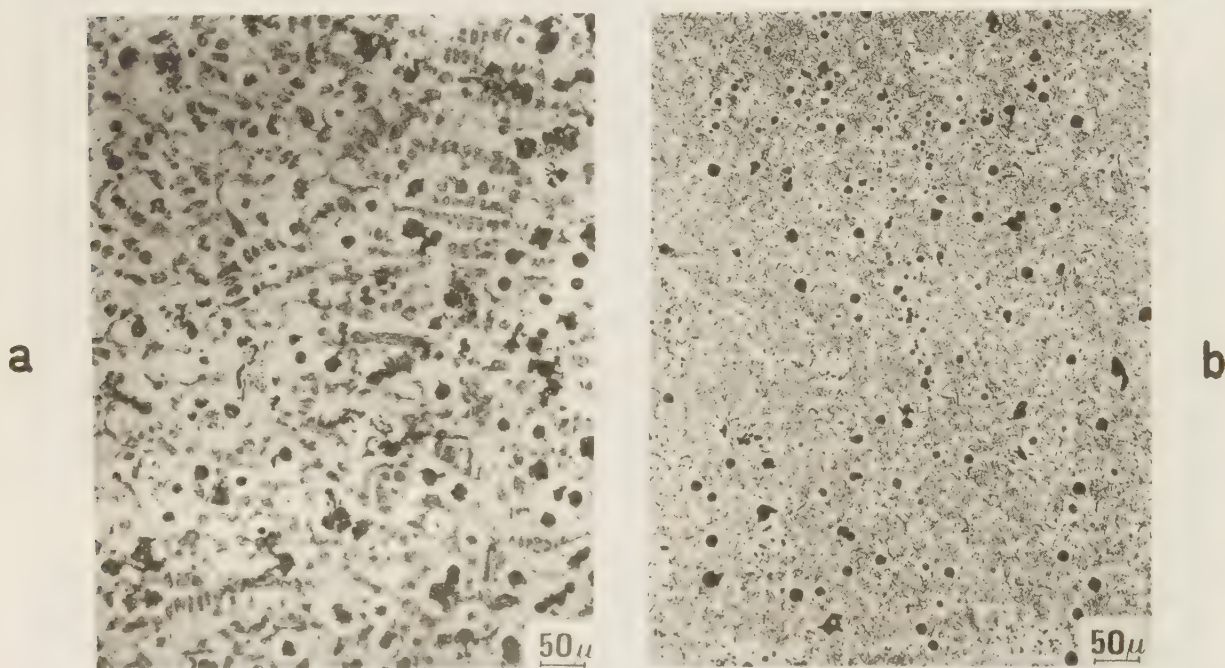


FIGURE 19

Les deux types de structure micrographique d'un alliage Fe-C-Si à 3,56 % C et 4,95 % Si

- a) Sur le bord de l'échantillon on observe une structure truitée. Il reste quelques dendrites d'austénite. L'espace interdendritique est occupé par du silico-carbure de Marles. Le graphite sphéroïdal est toujours entouré de silico-ferrite
- b) Au centre de l'échantillon, le refroidissement est plus lent et l'on n'observe plus de constituants métastables. Du graphite sphéroïdal de même taille que dans la partie périphérique du matériau et du graphite eutectique se trouvent dans une matrice

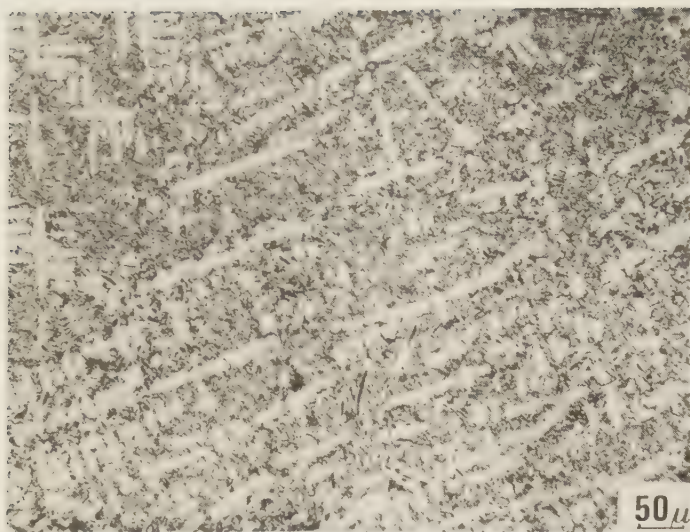
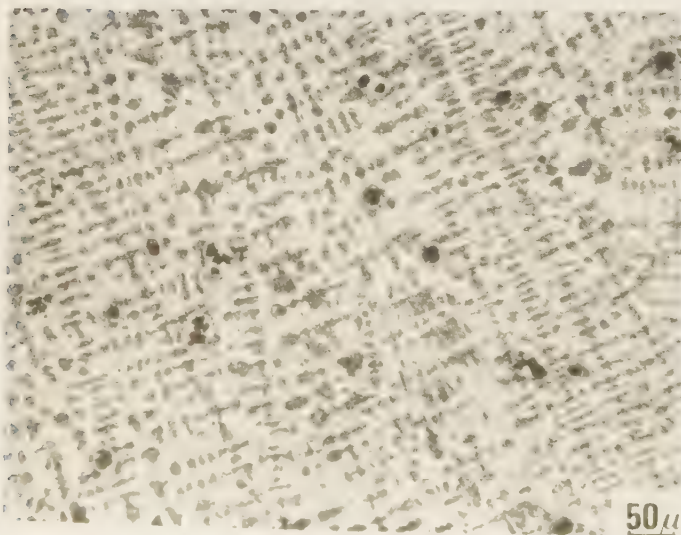
III - INFLUENCE DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT SUR LA STRUCTURE DES ALLIAGES

FER-CARBONE-SILICIUM

1 - Influence du refroidissement sur le type de solidification

Nous avons effectué des essais dans différentes conditions opératoires afin de déterminer l'influence de la cinétique de refroidissement sur la solidification. Nous avons remarqué que suivant la composition, et bien que les conditions de refroidissement soient les mêmes, on obtient des structures du diagramme stable ou du diagramme métastable. Il nous a été d'ailleurs très difficile d'obtenir des échantillons solidifiés de façon uniforme dans le diagramme labile lorsqu'ils sont hypereutectiques en C + Si. Le centre des petits lingots est solidifié dans le système stable et ses bords dans le système labile. La *figure 19* permet de comparer les aspects de ces deux zones dans l'alliage fer-carbone-silicium contenant 3,56 % de carbone et 4,95 % de silicium : au bord on a une structure de dendrites d'austénite sur une matrice de silico-carbure et du graphite sphéroïdal entouré d'une gaine de silico-ferrite (*figure 19 a*). Au centre du petit lingot on observe une matrice totalement ferritique et des particules de graphite sphéroïdal et de graphite eutectique (*figure 19 b*). Par coulée dans une lingotière "en coin", on observe, à partir de l'épaisseur de 10 mm, le passage de la solidification suivant le système stable, à la solidification suivant le système labile.

La *figure 20* met en évidence ces deux types de structure ainsi que celle de la zone intermédiaire dans le cas d'un alliage à 2,9 % de carbone et 4 % de silicium. On voit que cet alliage a une composition hypoeutectique qui est bien mise en relief dans la région ayant subi le refroidissement le plus lent. Dans une matrice ferritique, le graphite eutectique dessine le contour d'anciennes dendrites d'austénite (*figure 20 a*). Dans la zone refroidie plus rapidement c'est-à-dire vers l'extrémité du "coin" on obtient une structure métastable (*figure 20 c*) composée de dendrites d'austénite transformée en perlite et cémentite proeutectoïde sur une matrice des produits de décomposition de la ledeburite. On observe du graphite nodulaire dans des petites plages ferritisées qui n'ont aucun lien avec la

a**b****c****FIGURE 20**

Evolution de la structure de l'alliage Fe-C-Si à 2,9 % C et 4 % Si refroidi dans une lingotière en forme de coin

- a) Partie du lingot ayant subi un refroidissement lent. Dans la matrice ferritique, le graphite eutectique dessine le contour d'anciennes dendrites. La composition est hypoeutectique.
- b) Zone intermédiaire : fonte truitée située entre les zones à structure labile et à structure stable.
- c) Extrémité du "coin". On a une structure de fonte blanche hypoeutectique. Toutefois, on observe du graphite nodulaire alors qu'il n'y en avait pas dans les zones refroidies lentement.

structure dendritique. Dans l'ensemble, le refroidissement ne s'est pas effectué suivant le système stable. La composition est hypoeutectique. L'apparition de graphite d'origine primaire semble anormale. Nous pensons que la présence de celui-ci peut être expliquée par l'écart de composition important entre les eutectiques stables et métastables.

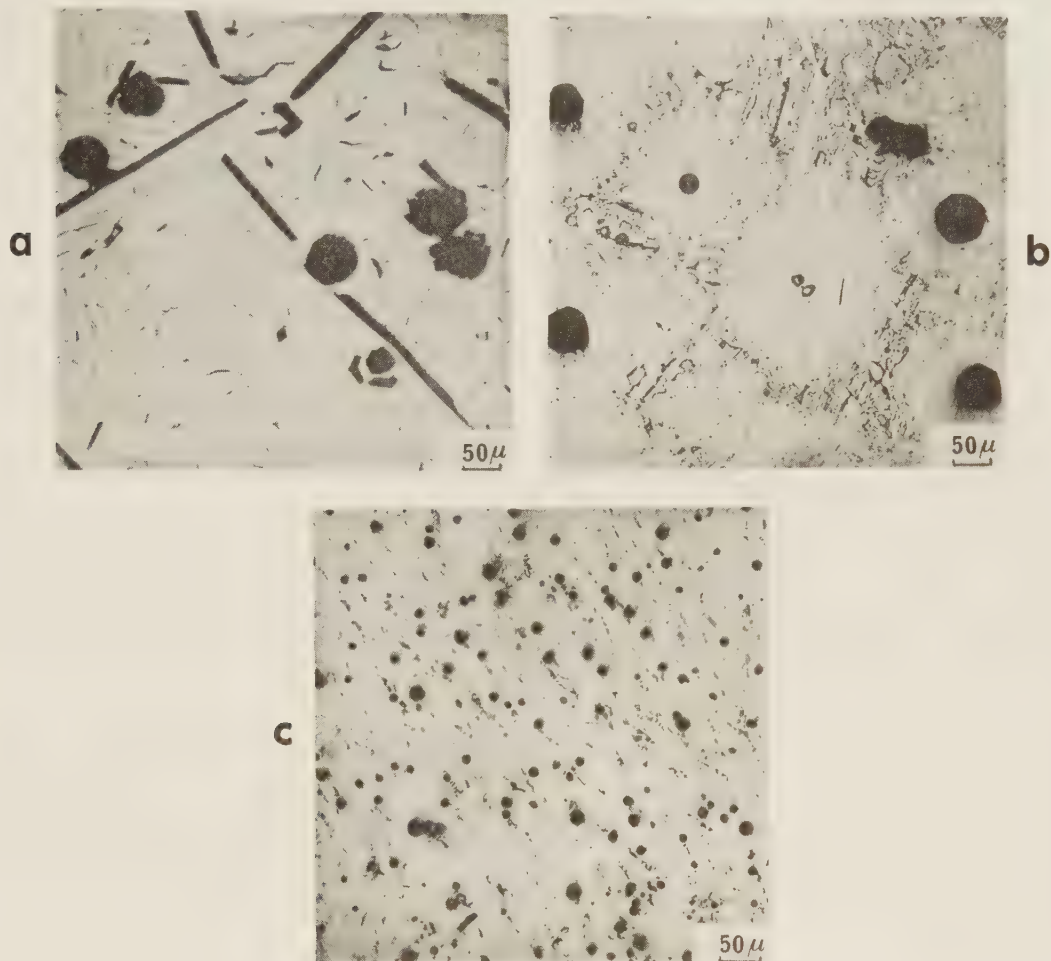


FIGURE 21

Influence de la vitesse de refroidissement sur la structure d'un alliage Fe-C-Si hypereutectique à 2,81 % C et 9,91 % Si

- a) Echantillon refroidi à la vitesse de 2000°C/s mesurée à 950°C.
Le graphite est sphéroïdal. Il est logé à l'intérieur de dendrites de silico-ferrite. Le silico-carbure occupe les espaces interdendritiques. Les sphéroïdes ont un diamètre moyen de 9 μ.
- b) Echantillon refroidi à la vitesse de 1000°C/s mesurée à 950°C.
Les sphéroïdes de graphite sont situés au centre de plages de silico-ferrite dans lesquelles on observe du graphite eutectique qui semble remplacer le silico-carbure. Au contour de ces plages de silico-ferrite on a du silico-carbure.
Les sphéroïdes ont un diamètre moyen de 35 μ.
- c) Echantillon refroidi à la vitesse de 2,5°C/s mesurée à 950°C
Sur une matrice totalement silico-ferritique, on a du graphite sphéroïdal, du graphite lamellaire d'origine primaire ainsi que du graphite eutectique lamellaire très fin. Les sphéroïdes ont un diamètre moyen de 50 μ.

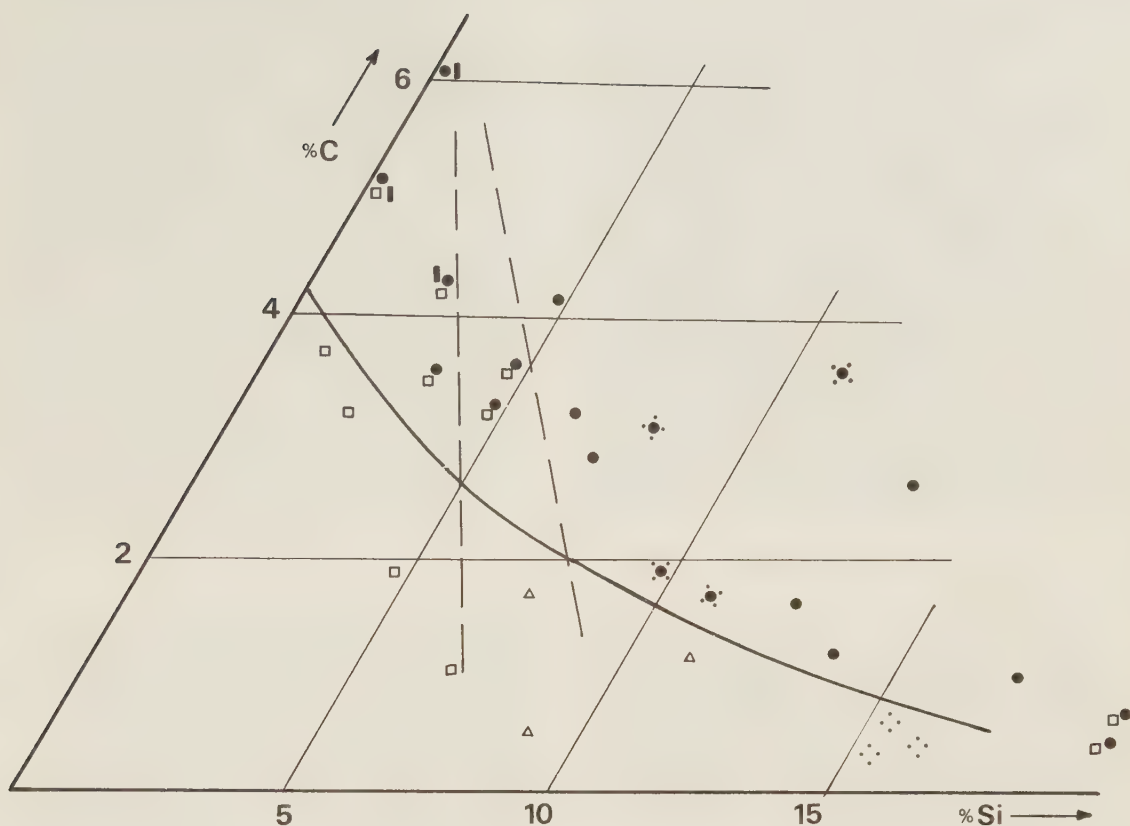
2 - Influence de la vitesse de refroidissement sur la graphitisation d'un alliage hypereutectique riche en silicium

Dans un alliage fer-carbone-silicium à 2,81 % de carbone et 9,91 % de silicium, nous mettons en évidence l'action du refroidissement, d'une part sur la forme et la taille du graphite primaire, d'autre part sur la nature des constituants (*figure 21*). A la vitesse de 2,5°C/s à 950°C on obtient, sur une matrice silico-ferritique, du graphite primaire lamellaire et du graphite sphéroïdal. On a également du graphite eutectique constitué par de très fines lamelles (*figure 21 a*). A la vitesse de 1000°C/s à 950°C, la structure est truitée (*figure 21 b*) : le graphite sphéroïdal est au centre de plages silico-ferritiques, dans lesquelles on observe un graphite eutectique très fin dont la répartition rappelle le squelette de dendrites. Autour de ces plages de silico-ferrite on a une structure eutectique composée de cellules silico-ferritiques sur une matrice de silico-carbure. A la vitesse de 2000°C/s, la structure ne contient plus que du graphite sphéroïdal à l'intérieur de petites dendrites de silico-ferrite (*figure 21 c*). Le silico-carbure occupe les espaces interdendritiques. On peut noter également que la taille des nodules varie avec la vitesse de refroidissement ; ils ont un diamètre de 50 μ pour une vitesse de 2,5°C/s, de 35 μ pour 1000°C/s et de 9 μ à la vitesse de 2000°C/s.

IV - SYNTHESE DES RESULTATS - REPRESENTATION DANS LE DIAGRAMME TERNAIRE FER-CARBONE-SILICIUM

1 - Domaine des différentes formes de graphite sur le diagramme ternaire

L'étude systématique des alliages fer-carbone-silicium, nous a permis de faire la constatation suivante : dans les alliages hypereutectiques contenant du silicium, nous obtenons, dans tous les cas, du graphite primaire et non un carbure de type primaire, malgré des vitesses de refroidissement de 1000°C/s à 950°C. Sur le diagramme ternaire, nous avons représenté d'une manière schématique, pour chaque composition d'alliage, les différentes formes de graphite (*figure 22*). Nous voyons que le graphite sphéroïdal obtenu par soli-



— Projection de la ligne d'eutectie d'après Schürmann et Hirsch (geisserei tech. Wiss.beihefte 18 - 1966 Heft 1).

- | | |
|--|--|
| ● GRAPHITE SPHEROIDAL
(donnant une croix en lumière polarisée) | GRAPHITE PRIMAIRE LAMELLAIRE |
| □ GRAPHITE NODULAIRE
(ne donnant pas de croix en lumière polarisée) | Δ GRAPHITE SPHEROIDAL OU
NODULAIRE DECHIQUETE |
| | ··· GRAPHITE INTERDENDRITIQUE |

FIGURE 22

Relation entre la composition de l'alliage ternaire Fe-C-Si et la forme du graphite.

Le graphite sphéroïdal apparaît uniquement dans les alliages de composition hypereutectique. Il est associé à du graphite lamellaire ou nodulaire pour les alliages contenant moins de 5 % de silicium. Dans les alliages hypoeutectiques, le graphite nodulaire est présent jusqu'à 8 % de silicium. Une forme à laquelle nous avons donné l'appellation de "nodulaire ou sphéroïdale déchiquetée" et que d'autres auteurs nomment graphite sphéroïdal dégénéré, apparaît au-delà de 8 % de silicium.

dification directe sans inoculation ne se forme que dans les alliages hypereutectiques. Il est associé à du graphite lamellaire ou nodulaire primaire dans les alliages à teneurs très basses en silicium (*figure 23 a*). Dès qu'on dépasse 3 % de silicium on n'observe plus que du graphite sphéroïdal (*figure 23 b*) et, conjointement à ce graphite on a soit du graphite eutectique, soit dans les alliages truités, un constituant carburé comme le silico-carbure de fer ou le carbure de silicium. Les micrographies électroniques obtenues par répliques au nickel montrent les structures respectives d'alliages fer-carbone-silicium à 3,13 % de carbone, 6,91 % de silicium (*figure 24*) et à 3,5 % de carbone - 10 % de silicium (*figure 25*). Dans la *figure 24 a*, la structure annulaire du graphite sphéroïdal est mise en évidence.

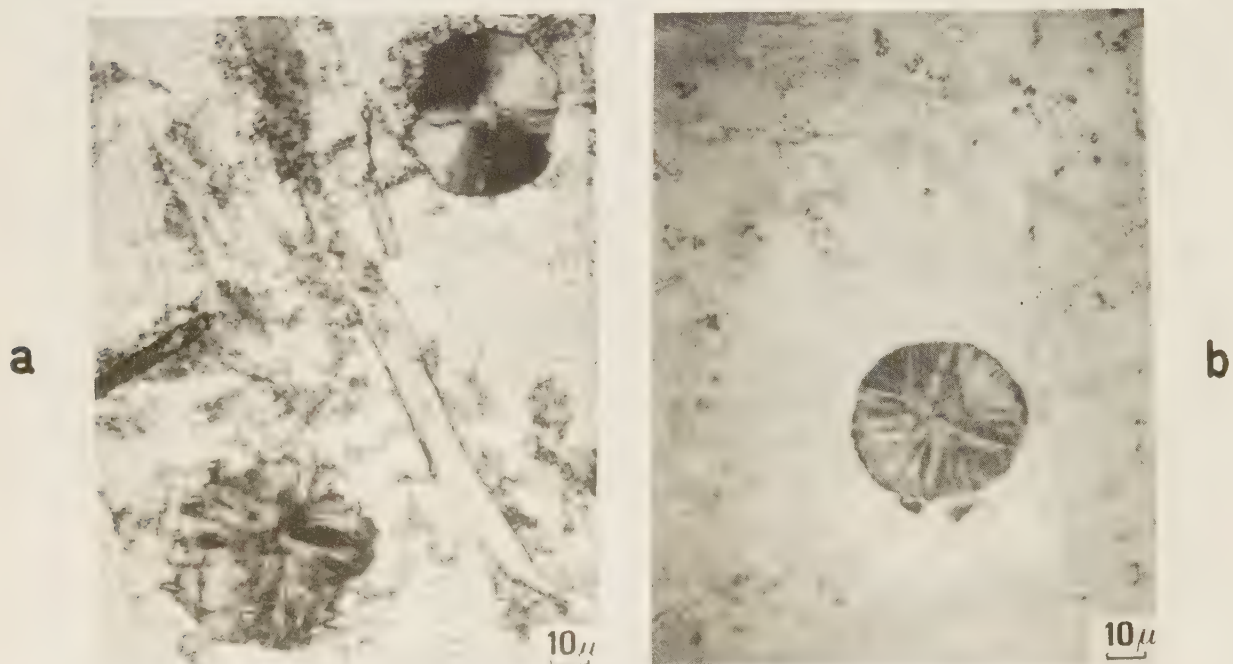


FIGURE 23

Graphite sphéroïdal dans les alliages hypereutectiques

a) Alliage Fe-C à 6,13 % de C

Du graphite sphéroïdal est associé au graphite lamellaire primaire. Les sphéroïdes ont un reflet cristallin en lumière polarisée. On l'observe également sur les lamelles lorsqu'on les éclaire sous une orientation convenable.

b) Alliage Fe-C-Si : C 2,81% - Si 9,91 %

Dans les alliages contenant du silicium on a uniquement du graphite sphéroïdal pour des vitesses de refroidissement identiques.

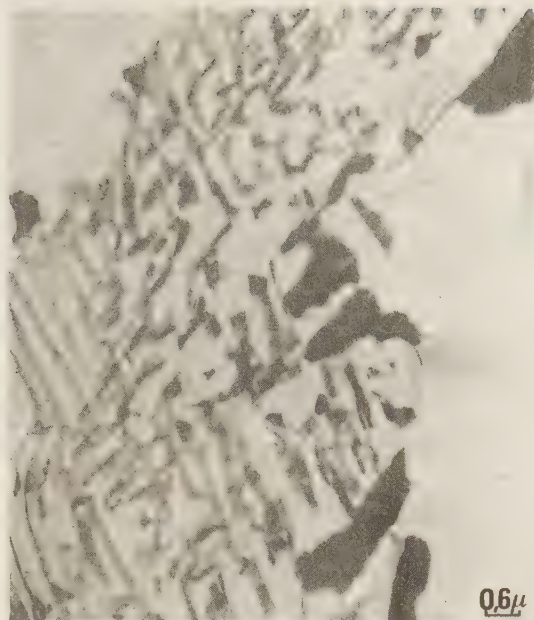


FIGURE 24

Micrographies électroniques de répliques au nickel d'un alliage Fe-C-Si à 3,13 % C et 6,91 % Si

- a) Structure d'une partie d'un sphéroïde et de sa gaine ferritique
Début d'une plage de perlite
- b) Structure perlitique des *dendrites*.

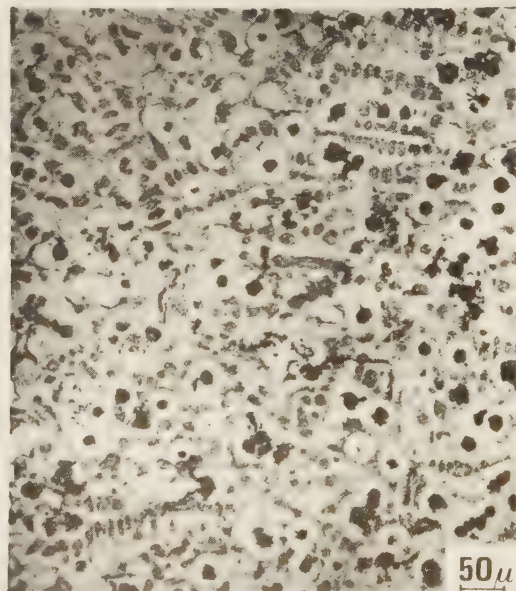
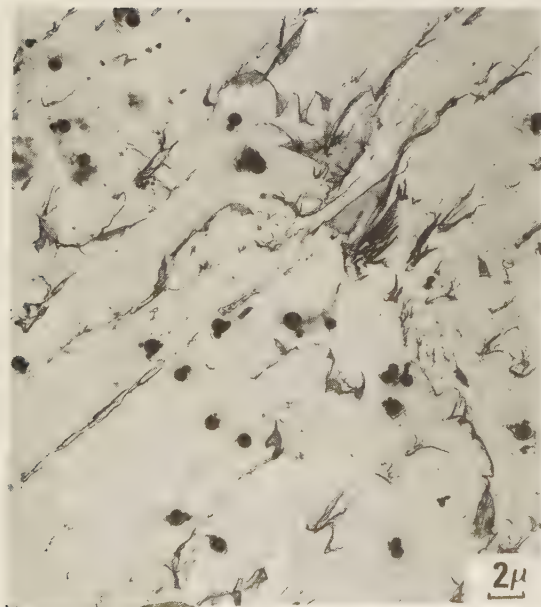


FIGURE 25

Micrographie électronique d'une réplique d'extraction au nickel sur un alliage Fe-C-Si à 3,5 % C et 10 % Si. Zone superficielle du lingot. Les sphéroïdes ont été extraits : ils sont répartis au hasard dans une structure de bandes composée de silico-ferrite et de silico-carbure.

FIGURE 26

Micrographie optique d'un alliage Fe-C-Si à 3,13 % C et 6,91 % Si Brut de coulée.

Le bandeau ferritique isole le graphite de la matrice composée des dernières traces de perlite et de silico-carbure (*figure 24 a - b*). Pour mémoire, nous montrons l'aspect de l'alliage en microscopie optique à un grandissement de 150 (*figure 26*).

La *figure 25* est la micrographie électronique d'une réplique d'extraction au nickel de l'alliage fer-carbone-silicium à 3,5 % de carbone et 10 % de silicium sur la partie superficielle d'un échantillon refroidi rapidement. Les sphéroïdes ont été extraits mais leur épaisseur ne permet pas de déceler leur structure interne. Ce graphite est réparti au hasard dans une matrice en bande composée de silico-ferrite et de silico-carbure.



FIGURE 27

Type de graphite nodulaire dans les alliages Fe-C-Si hypoeutectiques contenant moins de 8 % de silicium. Une gaine ferritique entoure le graphite. La matrice a la structure d'une matrice d'acier hypereutectoté.

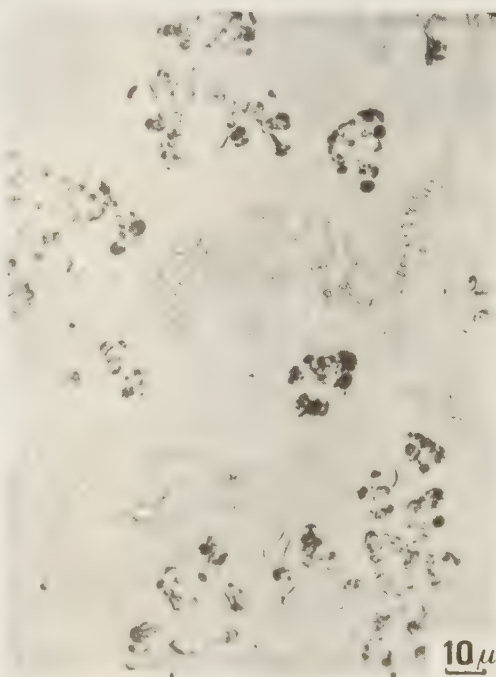


FIGURE 28

Morphologie du graphite dans les alliages Fe-C-Si hypoeutectiques contenant plus de 8 % de silicium. En lumière polarisée les particules de graphite ont un reflet cristallin. Elles sont généralement groupées en petits amas paraissant provenir d'une même particule sphéroïdale.

Dans les alliages hypoeutectiques, on trouve du graphite nodulaire (*figure 27*) lorsque la matrice est composée de cémentite et de ferrite donc pour les faibles teneurs en silicium. Ce graphite nodulaire est toujours entouré d'une bande de ferrite. Au-dessus de 8 % de silicium il apparaît sous la forme de nodules déchiquetés (*figure 28*). Ces particules de graphite sont très bien cristallisées. Elles s'éclairent en lumière polarisée. Pour des alliages contenant plus de 15 % de silicium, nous n'obtenons plus de graphite dans nos conditions d'expériences. Il est remplacé par du carbure de silicium lamellaire.

2 - Domaine d'existence de la cémentite sur le diagramme ternaire

Nous avons tracé sur le diagramme ternaire fer-carbone-silicium les limites d'apparition de la cémentite telles que les résultats des rayons X et de la dilatométrie nous permettent de le faire (*figure 29*). La distinction entre les différentes formes de cémentite ne peut être faite que par une observation micrographique, alliée à une attaque sélective appropriée.

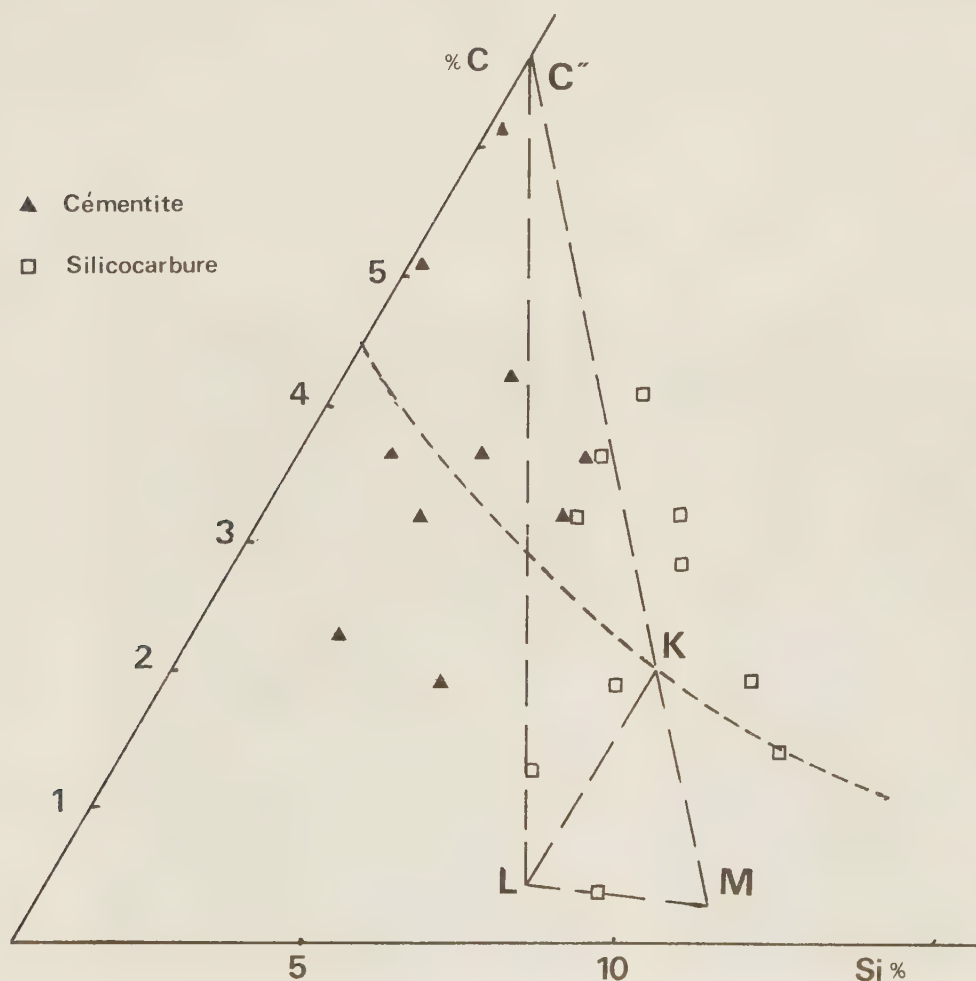


FIGURE 29

Représentation, sur le diagramme ternaire Fe-C-Si, des domaines d'existence de la cémentite et du silico-carbure. La cémentite n'est plus observée à partir de 8 % de Si quelle que soit la teneur en carbone de l'alliage.

La cémentite ne contient pas de silicium. Cet élément est concentré dans la silico-ferrite. Les points L et M sont respectivement les limites supérieures des domaines d'existence de l'austénite pour L et de $\gamma + \alpha$ pour M. Nous avons adopté les positions de L, M et K données par Patterson, Hülsenbeck et Maadi (Annexe II). Elles correspondent bien aux limites de formation des cémentites que nous avons obtenues. Dans le domaine C"LK, nous avons localisé la cémentite qui est associée, dans la zone eutectique, à du silico-carbure. Elle se présente, quand les échantillons sont refroidis très rapidement, sous forme de lamelles alternées avec le silico-carbure comme Malinovska, Dolinskaya et Lev (30) l'ont montré. On trouve encore quelques traces de perlite (*figure 30*), aux extrémités des dendrites constituées de ferrite et de graphite nodulaire. Les structures obtenues mettent en évidence d'importantes ségrégations de silicium qui se sont formées au moment de la solidification. Nous avons observé en effet, à la microsonde, des variations de la concentration de cet élément entre le bord et le centre des dendrites (*figure 31*).

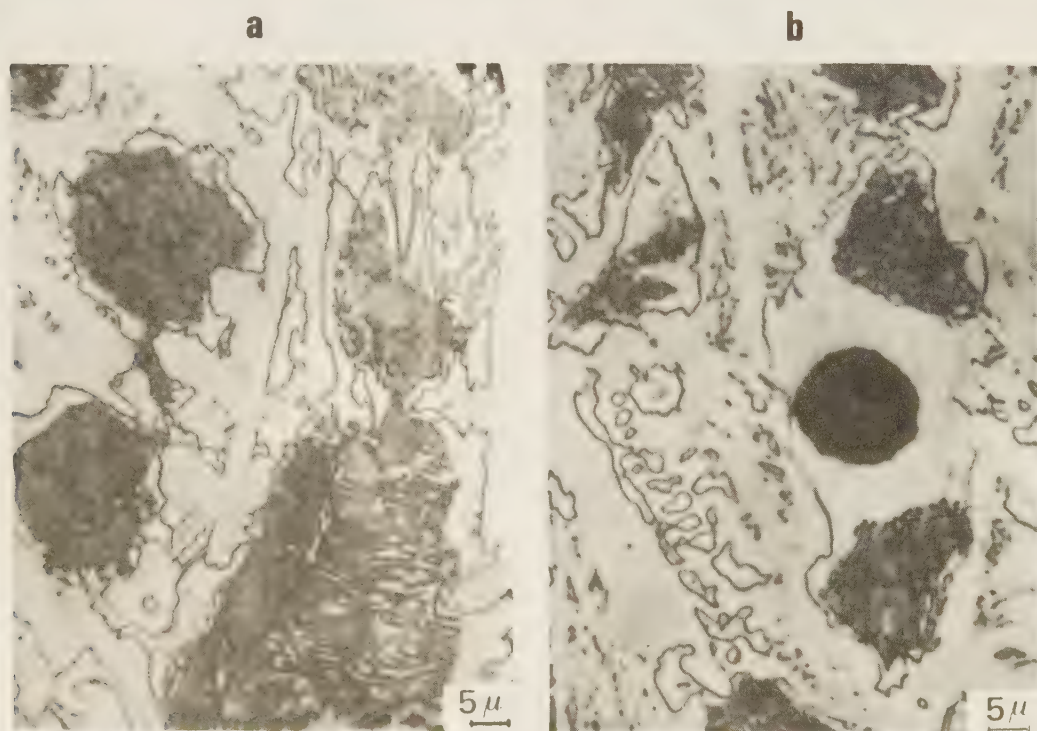


Figure 31

Aspect micrographique des alliages Fe-C-Si montrant les dernières traces de cémentite avant l'apparition du domaine à silico-carbure. Les anciennes dendrites d'austénite sont constituées partiellement de perlite et de silico-ferrite. Dans les zones interdendritiques il y a encore un peu de ledeburite. Les lamelles de cémentite sont jointives à des plages de silico-carbure.

3 - Domaine d'existence du silico-carbure dans le diagramme fer-carbone-silicium

Aux teneurs en silicium et en carbone supérieures à celles que définit la ligne C''L du diagramme ternaire (*figure 29*) apparaît le constituant métastable que nous appelons silico-carbure (37, 38) (*figure 32*). Ce dernier se substitue progressivement à la cémentite. Ces deux composés coexistent dans le domaine C''LK. Lorsqu'il n'y a plus de cémentite, le silico-carbure forme un mélange avec la silico-ferrite. La silico-ferrite constitue les dendrites et le silico-carbure occupe les espaces interdendritiques. Le domaine d'existence du silico-carbure s'étend jusqu'aux teneurs en silicium de 20 %. La *micrographie 33* prise sur un alliage à 20 % de silicium et 3,5 % de carbone montre que le

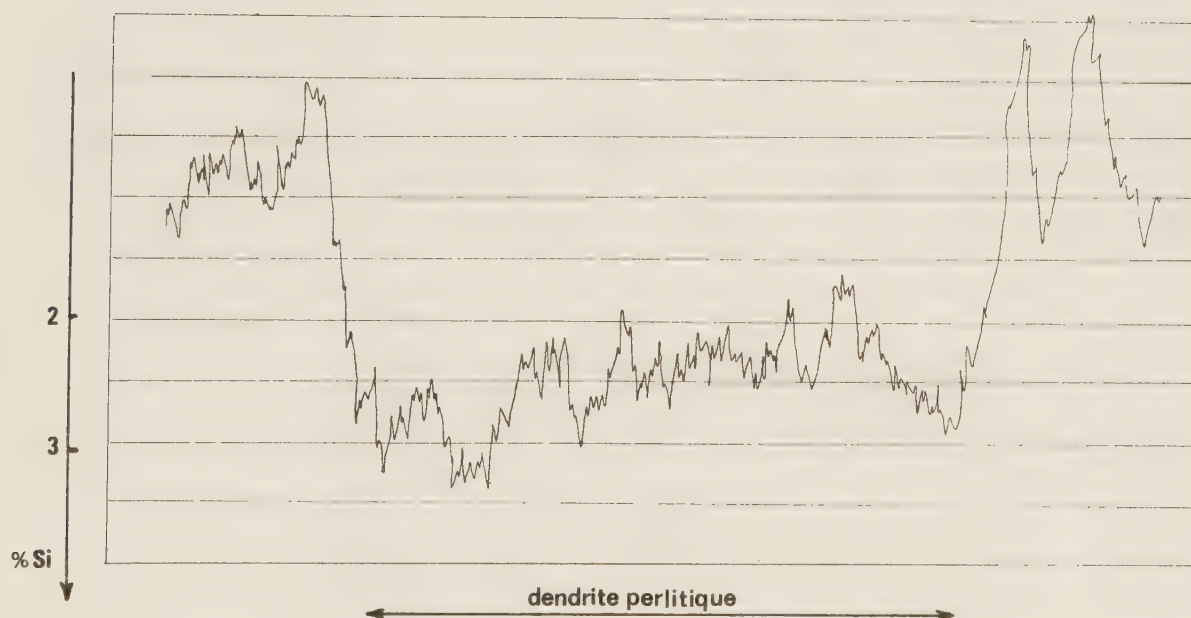


FIGURE 31

Dosage du silicium par balayage linéaire à la microsonde au travers d'une dendrite sur un alliage Fe-C-Si à 3,2 % C et 2 % Si. Le silicium est concentré sur les bords intérieurs des dendrites. Les zones interdendritiques contiennent moins de silicium.

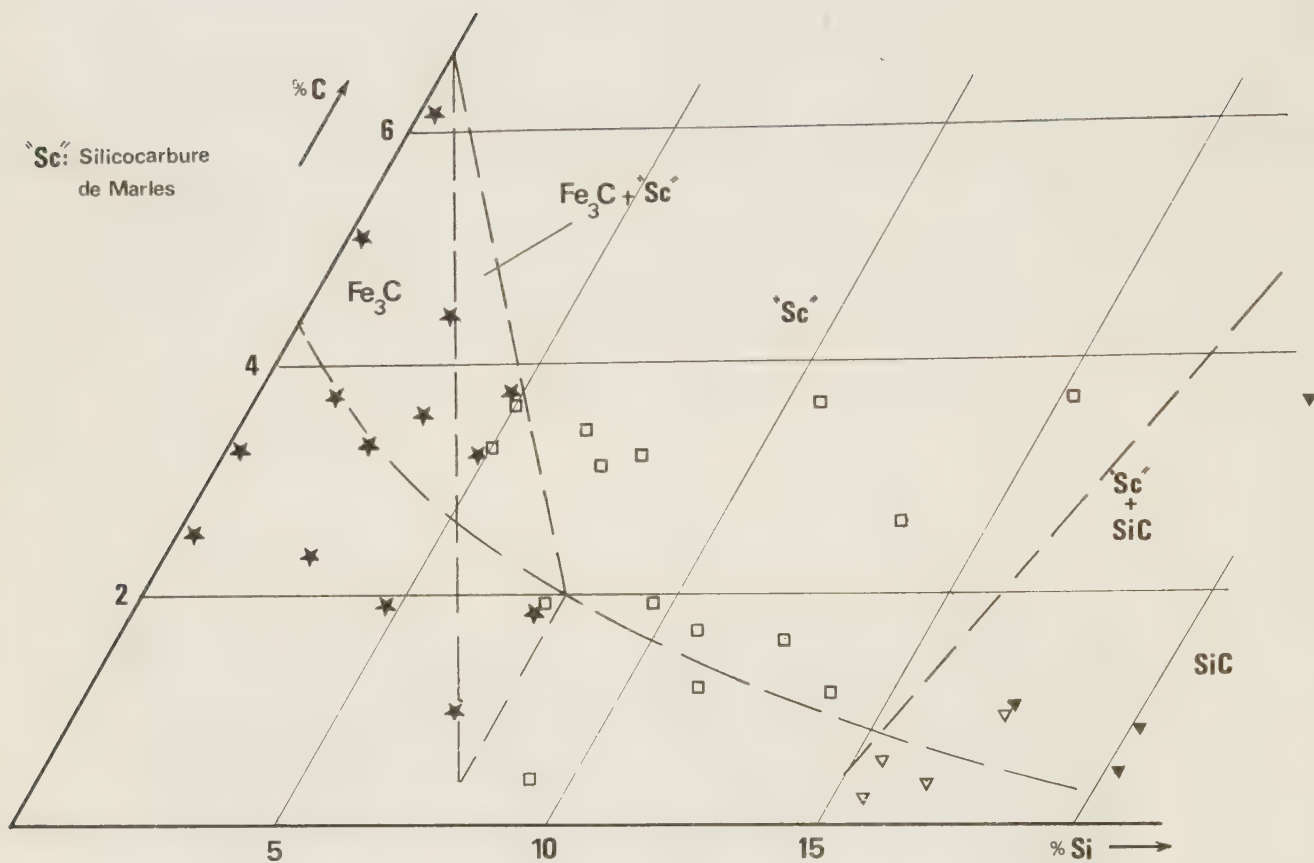


FIGURE 32

Représentation sur le diagramme ternaire Fe-C-Si des domaines d'existence de la cémentite, du silico-carbure et des carbures de silicium ; domaines mixtes.

silico-carbure coexiste avec le carbure de silicium équiaxe dans une matrice de Fe_3Si . Il forme de petites cellules eutectiques. Le graphite sphéroïdal et le carbure de silicium, tous deux formés dans le liquide, occupent le centre des dendrites de Fe_3Si .

Lorsque les alliages contiennent moins de 0,5 % de carbone, le domaine d'existence du silico-carbure est plus limité. Nous n'avons relevé sa présence qu'entre 7 et 15 % de silicium. A partir de cette dernière valeur il faut noter l'apparition de carbure de silicium.

Nous avons relevé, pour un alliage contenant 2,81 % de carbone et 10 % de silicium, une microdureté de 894 H_M^{30} pour le silico-carbure et de 450 à 550 H_M^{30} pour la silico-ferrite.

Le passage de 1,22 % à 3,5 % de la teneur en carbone pour des alliages contenant 10 % de silicium (*figure 15 a et b*) ne modifie pas sensiblement le rapport entre les zones dendritiques et interdendritiques. Le dosage ponctuel à la microsonde révèle que les dendrites de silico-ferrite contiennent 12,3 % de silicium et que la teneur en silicium du silico-carbure est comprise entre 8 et 9 %.

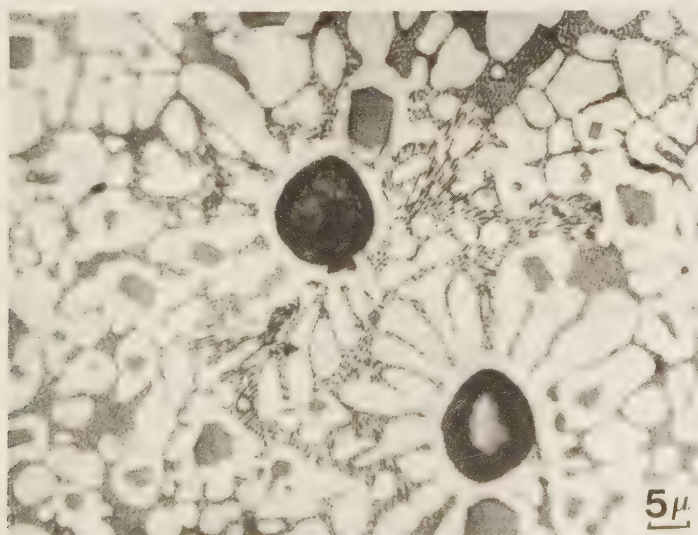


FIGURE 33

Aspect micrographique d'un alliage Fe-C-Si à 3,5 % de C et 20 % de Si. Dans une matrice de Fe_3Si , apparaît l'eutectique formé de Fe_3Si et de silico-carbure. Le graphite sphéroïdal est au centre de dendrites disposées radialement autour de lui. Les grains de CSi équiaxe sont au centre de dendrites moins développées.

CHAPITRE III

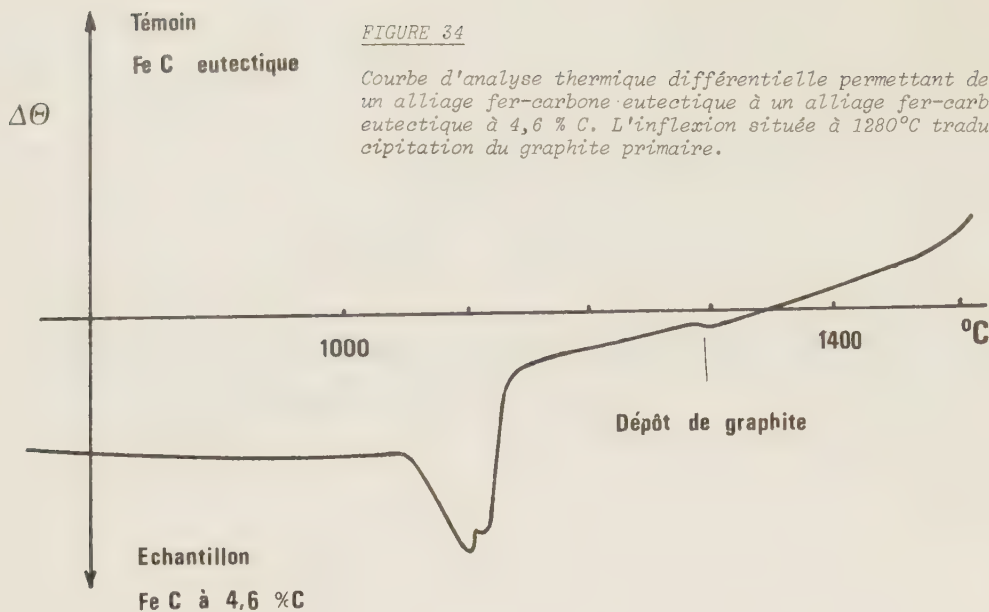
ETUDE PARTICULIERE DES CONSTITUANTS DES ALLIAGES FER-CARBONE-SILICIUM

Après l'étude systématique des alliages fer-carbone et fer-carbone-silicium, notre but est maintenant de décrire de façon plus approfondie la morphologie du graphite et des différents constituants que nous avons identifiés dans nos essais.

I - ETUDE DU GRAPHITE PRIMAIRE

1 - Formation du graphite à la solidification dans les alliages fer-carbone

Nous avons mesuré par analyse thermique différentielle la température de précipitation du graphite primaire. L'anomalie correspondant à cette précipitation est très faible. Elle est endothermique. On constate, au même instant, que le bain d'alliage fondu se calme et qu'il apparaît à la surface des particules de graphite en clair sur fond sombre. Ces particules ont en effet un coefficient d'émissivité beaucoup plus élevé que celui du bain. Grâce à sa densité plus faible, le graphite formé se rassemble à la partie supérieure du lingotin. L'examen micrographique, après refroidissement, confirme cette ségrégation du graphite primaire. C'est grâce à ce phénomène que nous avons pu démontrer d'une manière qui nous semble irréfutable que la première anomalie observée au refroidissement en analyse thermique différentielle, correspond effectivement au dépôt de graphite.



(couple Pt-Pt Rh 10 %)

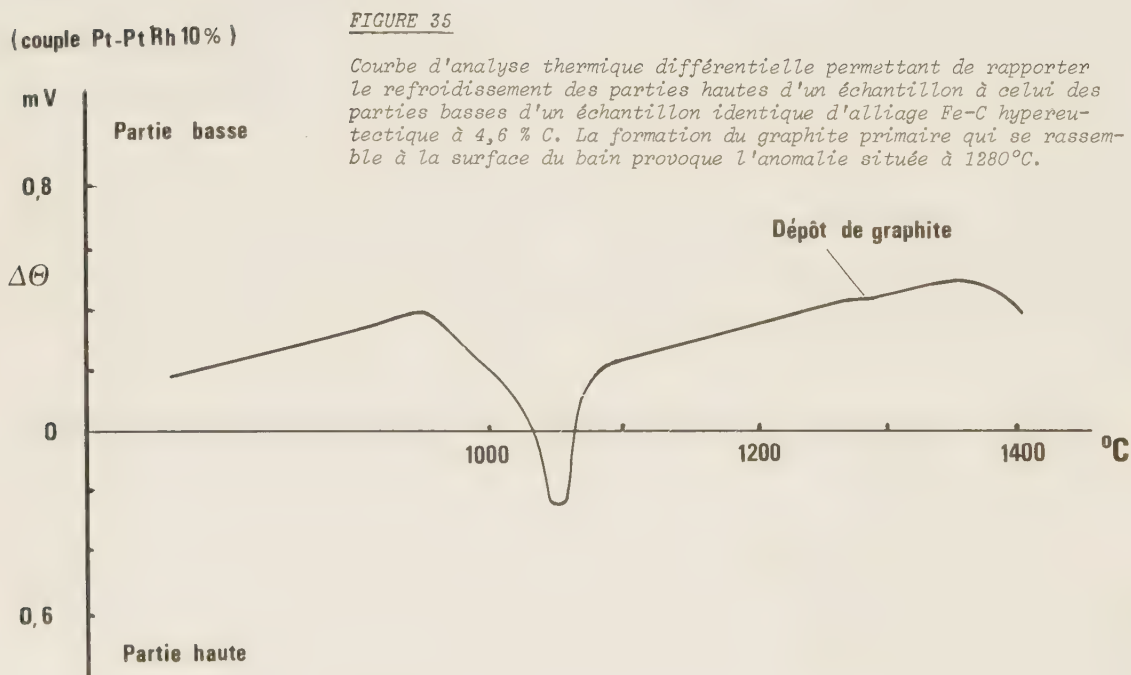


FIGURE 36

Température de formation du graphite primaire dans les alliages Fe-C.

Composition	Température initiale ($^{\circ}\text{C}$)	Formation du graphite primaire ($^{\circ}\text{C}$)
Fe C à 4,6 % de C	1450	1280
Fe C à 4,76 % de C	1510	1340
Fe C à 5,1 % de C	1520	1430

Nous avons en effet, dans une première expérience, remplacé le témoin habituel en alliage eutectique Si-Ni (chapitre I) par l'alliage eutectique FeC (*figure 34*). Dans un second type d'expériences, nous avons utilisé un alliage identique dans chacun des creusets mais nous avons placé un thermocouple à la base d'un de ces creusets et l'autre, au contraire, très proche de la surface du bain. Seule la ségrégation du graphite a pu provoquer l'anomalie sur la courbe d'A.T.D. de la *figure 35*. L'anomalie de solidification confirme, s'il en était besoin, que la partie inférieure du creuset est plus riche en eutectique que sa partie supérieure. Le *tableau 36* donne les températures de précipitation du graphite que nous avons relevées. Elles sont conformes au diagramme d'Hansen (18) relatif aux états stables.

2 - Formation du graphite primaire dans les alliages fer-carbone-silicium

Nous avons constaté par A.T.D. que la formation du graphite est nettement plus visible sur les courbes obtenues lorsque nous avons du silicium dans nos alliages (*figure 37*). Dans le *tableau 38*, nous indiquons les valeurs relevées pour quelques alliages ternaires. L'influence de la formation du graphite primaire sur la structure de solidification de la matrice est mise en évidence lorsque l'alliage a subi un traitement au magnésium juste avant coulée (*figure 39*).

Cet alliage a la même composition que celui qui est représenté à la *figure 26*. L'orientation des dendrites montre que les sphéroïdes sont à l'origine de la solidification. Cette hypothèse est d'autant plus vraisemblable que la formation du graphite est endothermique.

II - ETUDE DES CONSTITUANTS CARBURES : CEMENTITE, SILICO-CARBURE ET CARBURE DE SILICIUM

Il a été admis un certain temps que la cémentite contenait du silicium (15). Les travaux de Hilliard et Owen (28) puis ceux de I.E. Lev (32) ont démontré le contraire si bien que les diagrammes construits par Scheil (26) que d'autres auteurs ont suggérés par leurs recherches, se rapprochent plus de la réalité (30). L'appendice n° 2 que nous avons placé à la fin de ce mémoire est un travail

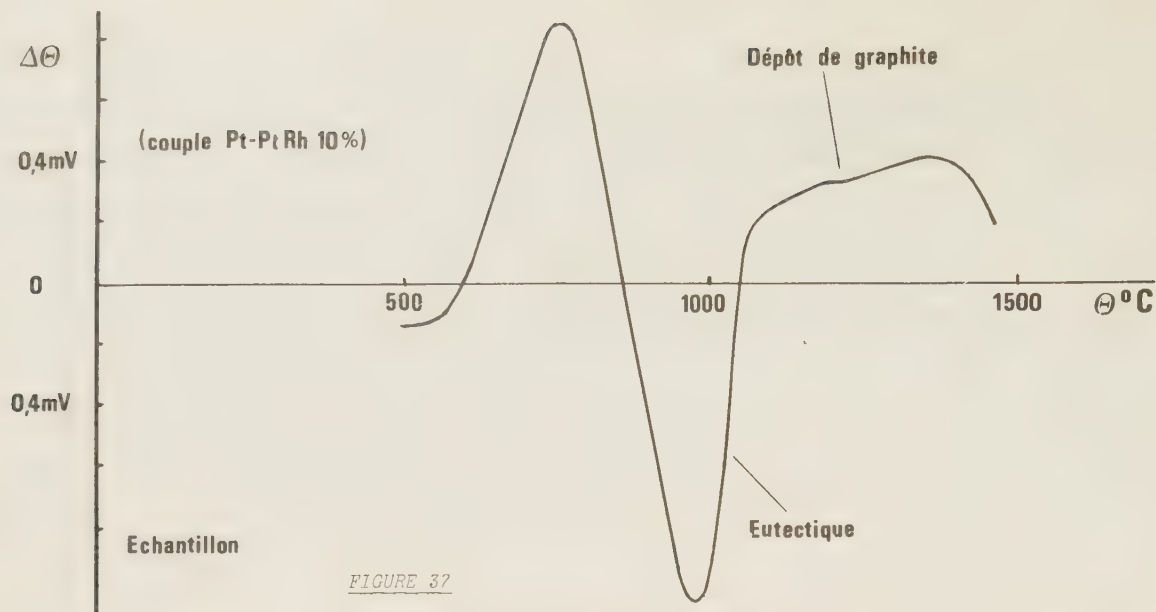


FIGURE 37

Courbe d'analyse thermique différentielle mettant en évidence la formation du graphite primaire dans un alliage Fe-C-Si contenant 4,09 % C et 2,3 % Si.

Composition	Température initiale ($^{\circ}\text{C}$)	Formation du graphite primaire ($^{\circ}\text{C}$)
Fe-C-Si à 4,09 % C et 2 % Si	1495	1165
" à 4,09 % C et 2,3 % Si	1420	1290
" à 4,09 % C et 3,2 % Si	1450	1310
" à 3,56 % C et 4,95 % Si	1490	1375

FIGURE 38

Températures de dépôt du graphite primaire dans des alliages Fe-C-Si de compositions légèrement différentes.

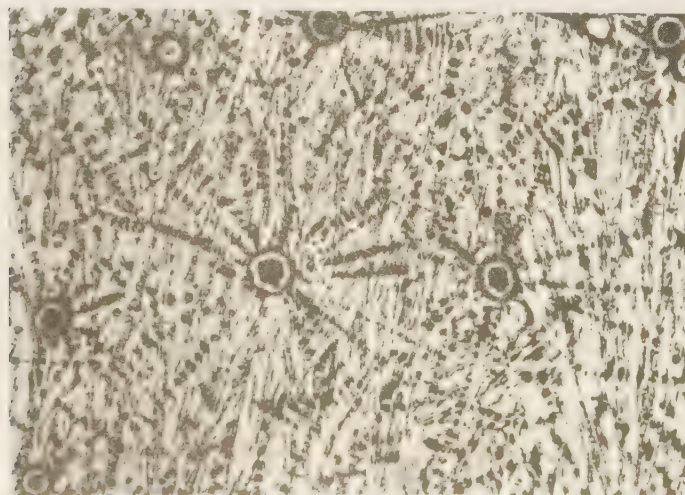


FIGURE 39

Micrographie optique d'un alliage Fe-C-Si à 3,13 % C et 6,91 % Si traité par un traitement au magnésium avant la coulée.

bibliographique sur les différents diagrammes ternaires fer-carbone-silicium qui ont été proposés. Les diagrammes labiles mettent surtout en évidence un domaine de composition dans lequel on obtient une solidification à quatre phases à partir du liquide : cémentite, austénite, ferrite et silico-carbure.

1 - Etude de la cémentite

a) Dans les alliages fer-carbone et fer-carbone-silicium

Dans le diagramme métastable fer-carbone, il y a encore des doutes sur le domaine dans lequel se formerait la cémentite primaire. Des travaux récents ont montré un certain désaccord avec ce qui était admis jusqu'à présent. En effet, Olen et Heine (33) donnent pour la formation de la cémentite primaire une température inférieure à celle du palier eutectique du diagramme stable (*figure 40*). Ils se basent sur des observations micrographiques d'échantillons refroidis rapidement. Génot (34) a déterminé à partir d'analyses calorimétriques le point de fusion de la cémentite qu'il situe à 1239°C. Hillert (35) indique 1210°C.

Dans les alliages fer-carbone et fer-carbone-silicium que nous avons étudiés en les refroidissant à la vitesse de 1000°C/s à 950°C, nous n'avons jamais observé de cémentite primaire. Qu'ils soient ou non fortement hypereutectiques, la cémentite primaire est remplacée par du graphite primaire. Les différentes formes que nous avons obtenues sont la cémentite eutectique et, dans les dendrites, la cémentite proeutectoïde et la cémentite eutectoïde.

b) Stabilisation de la cémentite primaire par un élément carburigène

Devant l'impossibilité de former de la cémentite primaire dans les alliages fer-carbone purs dans nos conditions opératoires, nous avons été amené à ajouter du chrome ou du manganèse afin d'obtenir des alliages hypereutectiques à structure blanche. Nous avons ensuite déterminé la température de formation de la cémentite primaire par analyse thermique.

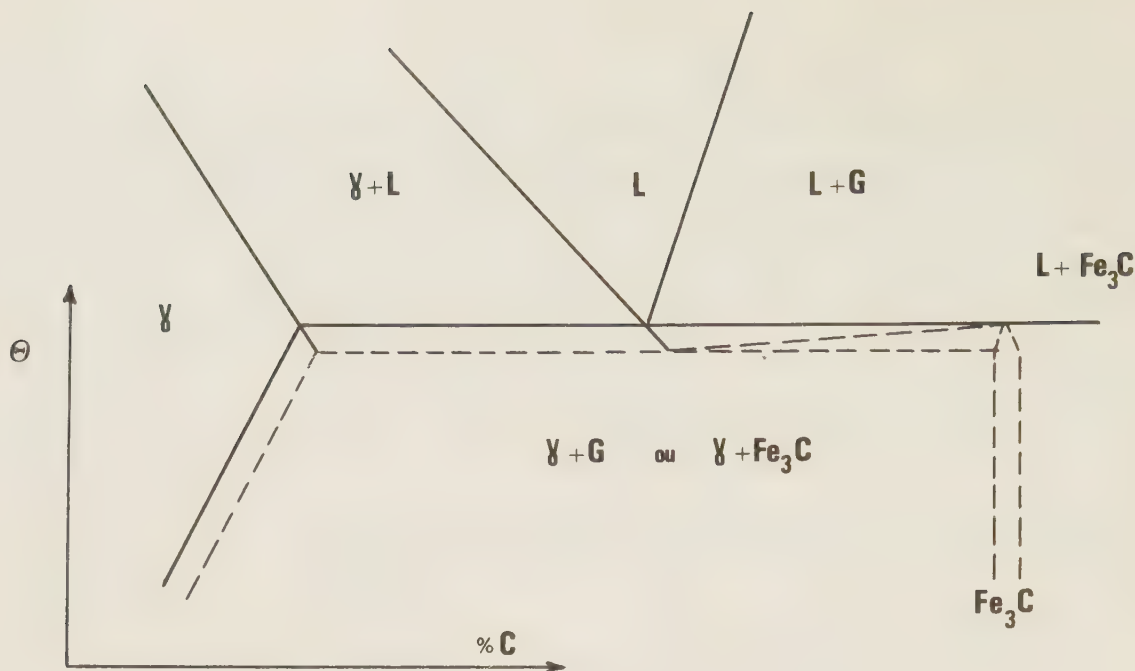


FIGURE 40

Nouveau tracé proposé par Heine et Olen du diagramme Fe-C. La température de formation de la cémentite primaire serait toujours inférieure à celle du palier eutectique stable.

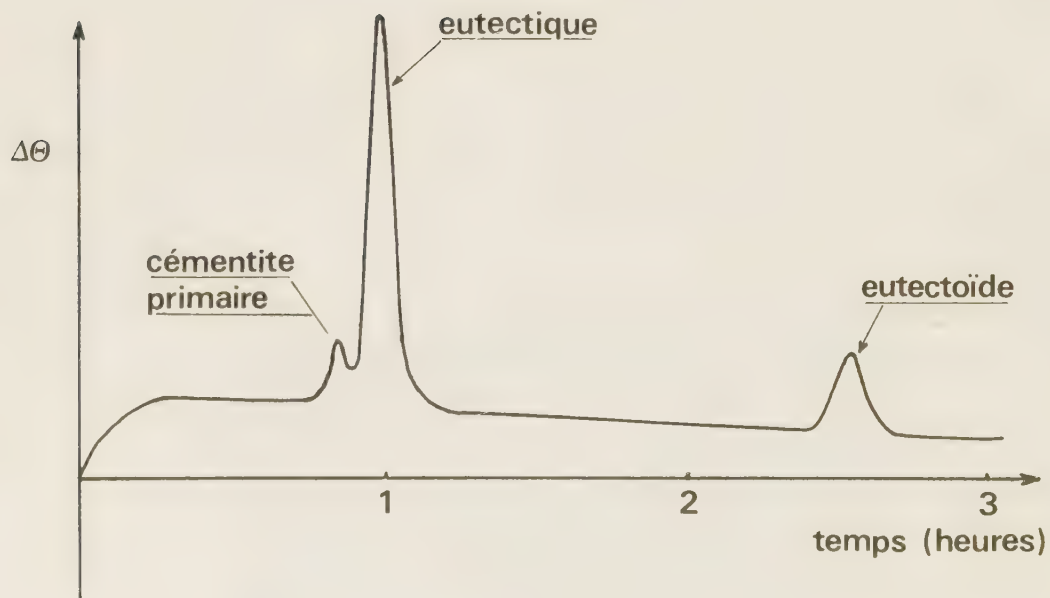


FIGURE 41

Courbe d'analyse thermique différentielle d'un alliage Fe-C-Cr à 4,76 % de C et 1 % de Cr enregistrée, en fonction du temps, avec un témoin en alumine.

L'effet thermique, dû à la formation de la cémentite primaire, est mis en évidence juste avant le palier eutectique.

α - Stabilisation par le chrome (17)

Nous avons préparé des alliages à 4,76 % de carbone avec des teneurs en chrome de plus en plus élevées. Nous étudions à la fois la structure de ces alliages et leur comportement à l'analyse thermique différentielle.

- L'alliage fer-carbone se solidifie suivant le diagramme stable. On constate, comme nous l'avons vu précédemment, une ségrégation du graphite. L'eutectique se forme à 1138°C.

- Avec 0,47 % de chrome, l'alliage contient encore du graphite proeutectique. Il n'y a pas de cémentite proeutectique mais la ledeburite apparaît ce qui se traduit sur la courbe d'A.T.D. par un abaissement du palier eutectique à 1134°C.

- A 0,93 et 1 % de chrome, les alliages ne contiennent plus de graphite. Celui-ci est remplacé par de la cémentite proeutectique qui apparaît sous la forme de très grosses aiguilles. Entre ces aiguilles on observe de la ledeburite. La formation de la cémentite proeutectique est mise en évidence sur la courbe d'analyse thermique différentielle par un effet exothermique de 4 à 5°C juste au-dessus du palier eutectique (*figure 41*).

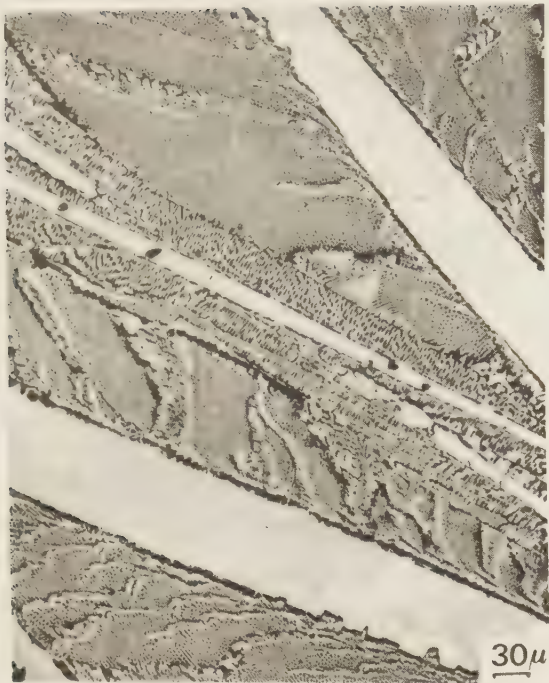
- A 1,5 et 3 % de carbone, la structure des alliages est uniquement composée de cémentite proeutectique et de ledeburite.

- La micrographie 42 a représente la structure de l'alliage à 3 % de chrome. On voit de très grandes aiguilles de cémentite proeutectique. La ledeburite constitue le reste de la matrice. La microscopie électronique met en évidence cette cémentite (*figure 42 b*) qui correspond aux plages grises uniformes. Nous mettons également en évidence cette cémentite primaire par l'image obtenue au microscope à balayage de la surface d'un lingot brut de fusion (*figure 43*). Le squelette des aiguilles de cémentite est mis en relief par le retrait de l'eutectique au moment de la solidification.

β - Stabilisation de la cémentite proeutectique par le manganèse

Nous avons préparé des alliages dont la teneur en manganèse est comprise entre 0 et 15 %. Ce n'est qu'à partir de 7,5 % que nous avons obtenu

a



b



FIGURE 42

Cémentite proeutectique contenue dans un alliage Fe-C-Cr à 4,76 % C et 3 % Cr

a) Micrographie optique : aiguilles de cémentite proeutectique dans une matrice ledeburitique

b) Micrographie électronique sur lame ultra-mince : zone ledeburitique ; la cémentite est en gris foncé.



FIGURE 43

Micrographies au microscope à balayage
de la zone ledeburitique de l'échantillon Fe-C-Cr à 4,76 % C et
3 % Cr. Les aiguilles de cémentite mises en relief par
la ledeburite au moment de la solidification.

Micrographie (c) : 10 μm
Micrographie (d) : 50 μm

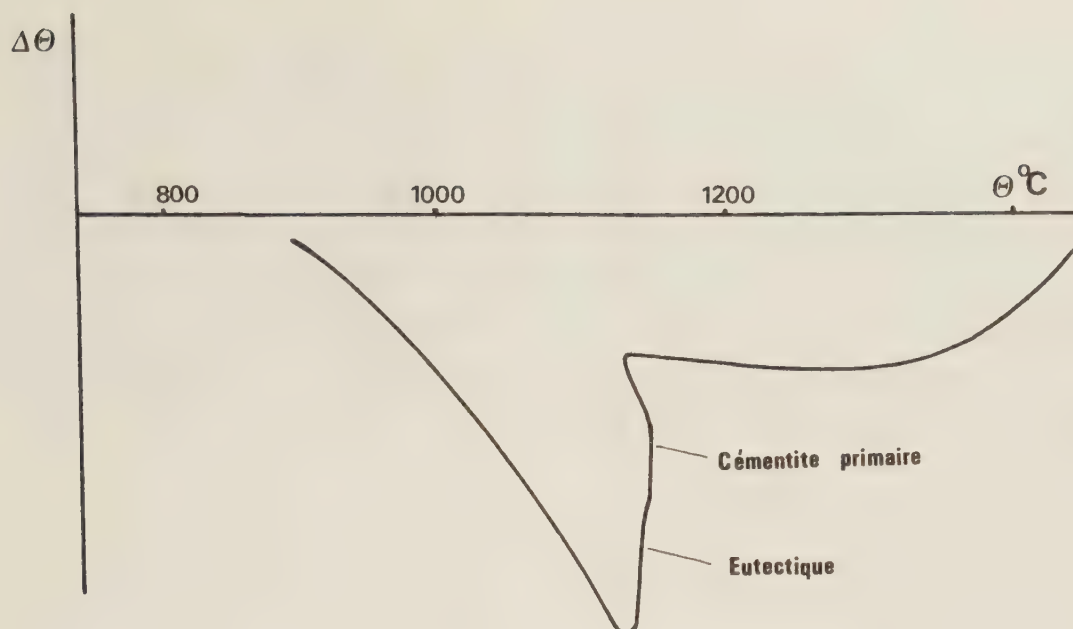


FIGURE 44

Courbe d'analyse thermique différentielle d'un alliage Fe-C-Mn à 4,76 % C et 10 % Mn.

TABEAU 45

Composition initiale		Température initiale (°C)	Températures remarquables de la solidification (°C)		
Fe-C	à 4,76 % C	1460	1153	1155	1148
Fe-C-Mn	à 4,76 % C - 5 % Mn	1440	1140	1142	1133
"	à 4,76 % C - 6,5 % Mn	1475	1146	1120	
"	à 4,76 % C - 7,5 % Mn	1430	<u>1125</u>	1120	1112
"	à 4,76 % C - 10 % Mn	1465	1155	<u>1160</u>	1155
"	à 4,76 % C - 15 % Mn	1440	1090	<u>1130</u>	1126

Les valeurs soulignées correspondent à la formation de la cémentite.

FIGURE 45

Températures de formation de la cémentite primaire et du palier eutectique dans les alliages Fe-C-Mn à 4,76 % C et de différentes teneurs en manganèse.

de la cémentite proeutectique remplaçant complètement le graphite. Toutefois, on note déjà en-dessous de cette teneur encore la présence de nodules dans les aiguilles de cémentite proeutectique. A 10 et 15 % de manganèse, il n'y a plus de graphite. Les courbes d'analyse thermique mettent en évidence, dès que l'on a de la cémentite, une surfusion importante (*figure 44*) qui augmente avec la teneur en manganèse. Le *tableau 45* rassemble les résultats d'analyse thermique différentielle. On voit que la température de formation de la cémentite proeutectique augmente avec la teneur en manganèse.

2 - Etude du silico-carbure

a) Identification

Dès 1910 Stead (41) a mis en évidence un microconstituant associé à la cémentite dans les alliages du type fonte refroidis rapidement. La présence d'un carbure complexe de fer a été suggéré ou confirmée par de nombreux auteurs (25) (39) (40) (42) (43) (44). Marles (23) en 1948 au cours d'une étude d'alliages contenant jusqu'à 7 % de silicium et de 1,7 à 3,6 % de carbone a montré que cette phase est observable à partir de 2,5 % de silicium. Il y en a d'autant plus que la teneur en silicium est plus élevée. Présente pour 7 % de silicium, cette phase silicocarburée semble être moins stable que la cémentite aux températures élevées. Nous avons obtenu des alliages ayant même aspect micrographique dans cette gamme de composition. En 1952, Owen et Street (43) ont repris les études de Marles (23) d'une part, de Hurst et Riley (40) d'autre part. A partir des échantillons de Marles, par une étude aux rayons X, ils ont pu interpréter les raies de Debye-Scherrer de ce silico-carbure et établir sa maille orthorhombique de paramètres :

$$a \approx 7,89 \text{ \AA} \qquad b \approx 4,60 \text{ \AA} \qquad c \approx 7,2 \text{ \AA}$$

Dans les alliages contenant de 10 à 15 % de silicium et de 0,16 à 1 % de carbone qui ont été préparés par Hurst et Riley, une phase silico-carburée apparaît comme un microconstituant intergranulaire dont le cliché de Debye-Scherrer peut être interprété à l'aide d'une maille orthorhombique définie par les paramètres :

$$a = 5,64 \text{ \AA}$$

$$b = 6,16 \text{ \AA}$$

$$c = 7,55 \text{ \AA}$$

Un troisième microconstituant isomorphe du carbure de Jack (44) trouvé dans les alliages fer-manganèse-silicium-carbone (32 % Mn, 14 à 15 % Si) a été mis en évidence par Street et Owen. Ce carbure a une structure triclinique mais sa structure peut être décrite à l'aide d'une maille pseudo-hexagonale ayant pour paramètre $a \simeq 6,4 \text{ KX}$ $c/a \simeq 1,5$.

En reprenant ces divers travaux, Humphreys et Owen (31) ont montré, en 1961, que les structures de ces divers silico-carbures peuvent être décrites à l'aide d'une maille hexagonale de paramètres :

$$a = 11,7 \text{ KX}$$

$$c = 10,8 \text{ KX}$$

$$c/a = 0,925$$

La composition de ce constituant serait comprise entre 3,5 et 7,5 % de carbone et entre 6 et 9 % de silicium. Sa formule serait $\text{Fe}_{10}\text{Si}_2\text{C}_3$.

Le tableau 46 montre la correspondance des clichés de rayons X entre les constituants d'Owen et Street, de Marles et du silico-carbure que nous avons obtenu dans nos alliages en quantité plus importante car il occupe les plages interdendritiques.

Récemment Spinat, Sénateur, Fruchart et Herpin (46) ont montré dans une étude d'alliages ternaires Mn-Si-C, puis quaternaires Fe-Mn-Si-C, la profonde analogie entre le cliché de poudre de la solution solide $(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15})_8\text{Si}_2\text{C}$ et le diagramme du silico-carbure de fer que nous avons déjà publié (37) (38). Grâce à cette comparaison, ils ont attribué à notre silico-carbure la formule chimique $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ ce qui correspondrait à une teneur en silicium de 10,9 % et une teneur en carbone de 2,3 %. Transposant à notre cliché l'interprétation des clichés de la solution solide $(\text{Mn}, \text{Fe})_8\text{Si}_2\text{C}$, ils obtiennent une structure triclinique de paramètres.

TABLEAU 46

Int. (1)	d obs. A (1)	d obs. A (2)	d obs. A (3)	d cal. A (4)	Indices (4)	Int. (1)	d obs. A (1)	d obs. A (2)	d obs. A (3)	d cal. A (4)	Indices (4)
f	2,958	2,95		2,960	1 1 1	M	1,92		1,902	1,927	2 2 3
f	2,833			2,833	2 1 1	f	1,89	1,889		1,892	1 2 2
M	2,520	2,518	2,482	2,521	2 0 2	Tf	1,88	1,869	1,862	1,878	3 2 3
M	2,317			2,313	1 0 4					1,841	3 3 1
M	2,216	2,212		2,216	0 1 4	M	1,84		1,829	1,839	2 1 2
M	2,18	2,174	2,177	2,180	1 1 3					1,833	0 2 4
				2,095	1 3 0					1,823	0 1 5
F	2,09			2,092	1 2 0					1,822	2 1 3
				2,088	2 3 1	M	1,82	1,827		1,822	2 3 2
				2,088	1 0 4					1,818	3 3 0
				2,081	1 3 1	f	1,81	1,803		1,811	0 3 1
F	2,08		2,079	2,080	2 1 4					1,799	0 1 5
				2,079	2 3 0	f	1,794			1,797	3 3 2
				2,079	3 2 1					1,794	0 2 4
				2,074	2 1 0	f	1,78	1,776		1,780	3 1 2
F	2,073			2,074	1 1 4	f	1,74		1,744	1,740	3 0 1
				2,073	0 2 3	f	1,70	1,705		1,700	2 2 5
				2,073	3 1 1	f	1,68	1,701	1,682	1,681	3 0 3
F	2,05	2,044	2,037	2,060	1 2 1	f	1,65			1,647	2 3 3
				2,049	3 2 0	Tf	1,625		1,635	1,624	3 0 2
TF	2,01	(fer-silicium)	(Fe-Si)		3 2 2	f	1,608	1,603		1,605	1 2 4
				1,980	1 1 4					1,588	2 2 1
M	1,98	1,974		1,979	2 3 1	Tf	1,58	1,585		1,587	4 2 1
				1,978	1 3 2	Tf	1,53	1,537		1,531	2 1 6
M	1,97			1,975	2 1 2	Tf	1,50		1,496	1,503	4 2 1
M	1,96	1,956		1,961	2 2 4					1,493	1 4 2
				1,944	1 2 2	Tf	1,49			1,491	2 4 3
				1,943	2 0 3					1,473	1 3 2
M	1,94	1,937	1,932	1,939	3 1 1	f	1,47	1,475	1,475	1,471	3 4 1
										1,471	1 3 5

(1) Nos résultats
 (2) d'après Street et Owen
 (3) d'après Marles
 (4) d'après Spinat

d Å est l'équidistance des plans
 réticulaires réflecteurs
 Intensités : TF très forte
 F forte
 M moyenne
 f faible
 Tf très faible

FIGURE 46

Identification du silico-carbure de Marles par rayons X. Comparai-
 son entre le constituant de nos alliages riches en silicium et ce-
 lui qu'ont identifié Street et Owen à la suite des travaux de Marles.

$$a = 6,347$$

$$b = 6,414$$

$$c = 9,72$$

$$\alpha = 84^{\circ}05$$

$$\beta = 99^{\circ}84$$

$$\gamma = 119^{\circ}98$$

Les indices figurant dans *le tableau 46* correspondent à cette maille.

b) Décomposition du silico-carbure

Les clichés de rayons X (*figure 47*) montrent l'évolution du silico-carbure après des recuits de 5 heures à 420°C, 600°C et 800°C. Ce n'est qu'à cette dernière température qu'on observe sa disparition totale. Le silico-carbure se décompose directement en Fe_3Si et graphite ce que confirment les dilatométries (*figure 48*). Nous avons constaté que ce graphite peut être nodulaire compact (*figure 49 c et 49 d*) mais aussi sphéroïdal dans les alliages de composition hypoeutectique

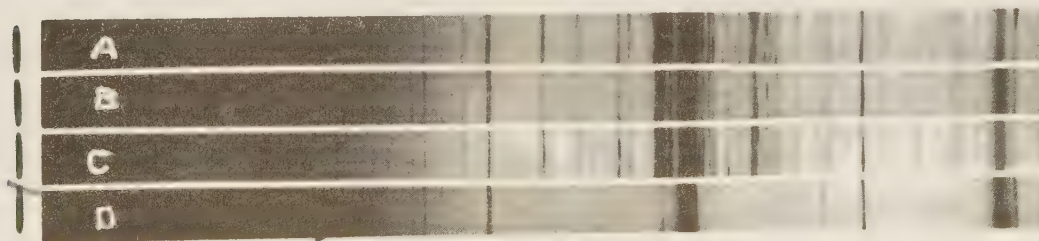


FIGURE 47

Clichés de rayons X montrant l'évolution du silico-carbure par des recuits de 5 heures à différentes températures

A - Brut de coulée

B - Recuit à 420°C silico-carbure non décomposé

C - Recuit à 600°C silico-carbure non décomposé

D - Recuit à 800°C silico-carbure décomposé

qui ont une teneur en silicium supérieure à 12 %. Cette valeur coïncide avec la disparition de l'austénite. Dans l'espace interdendritique des alliages bruts de coulée (*figure 49 a*) on voit un constituant ponctiforme qu'Owen et Street ont identifié comme étant le silico-carbure (43); celui-ci pourrait être à l'origine de la formation du graphite sphéroïdal très fin au cours du recuit.

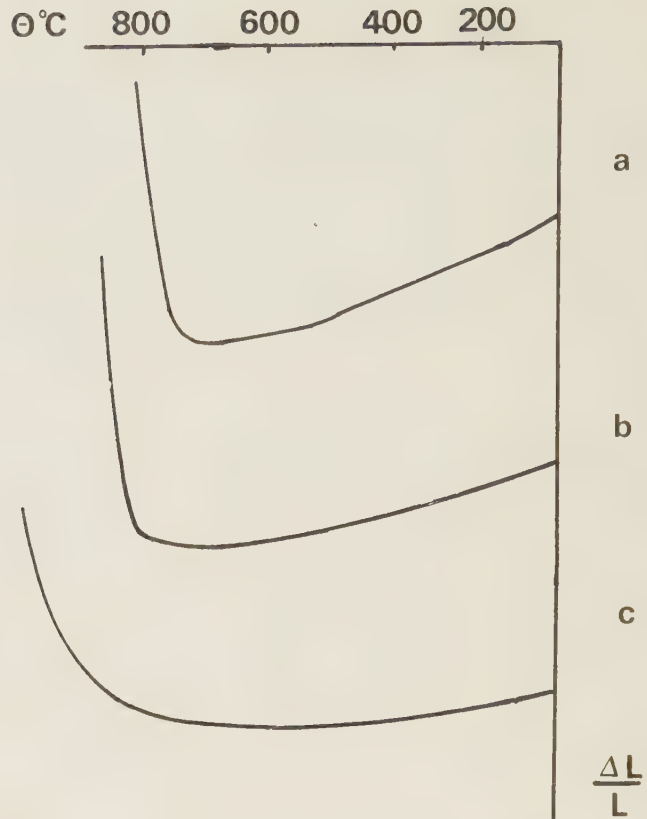


FIGURE 48

Courbes dilatométriques d'alliages ne contenant que de la silico-ferrite et du silico-carbure. Le silico-carbure se décompose directement en silico-ferrite et en graphite : on observe en effet aucune anomalie avant la graphitisation

3 - Les carbures de silicium

C'est à partir des teneurs en silicium supérieures à 15 % que l'on commence à voir le carbure de silicium sous sa forme lamellaire et sous sa forme équiaxe. Nous avons identifié par rayons X, le SiC équiaxe qui a la structure de $\text{SiC}\beta$ et une maille cubique à faces centrées de paramètre $a = 4,359 \text{ \AA}$ (figure 50).

Le carbure de silicium lamellaire est difficile à identifier dans les échantillons bruts de coulée (47). Le cliché de rayons X obtenu sur poudre extraite par attaque au nital à 40 % est également celui de $\text{SiC}\beta$ (figure 51).

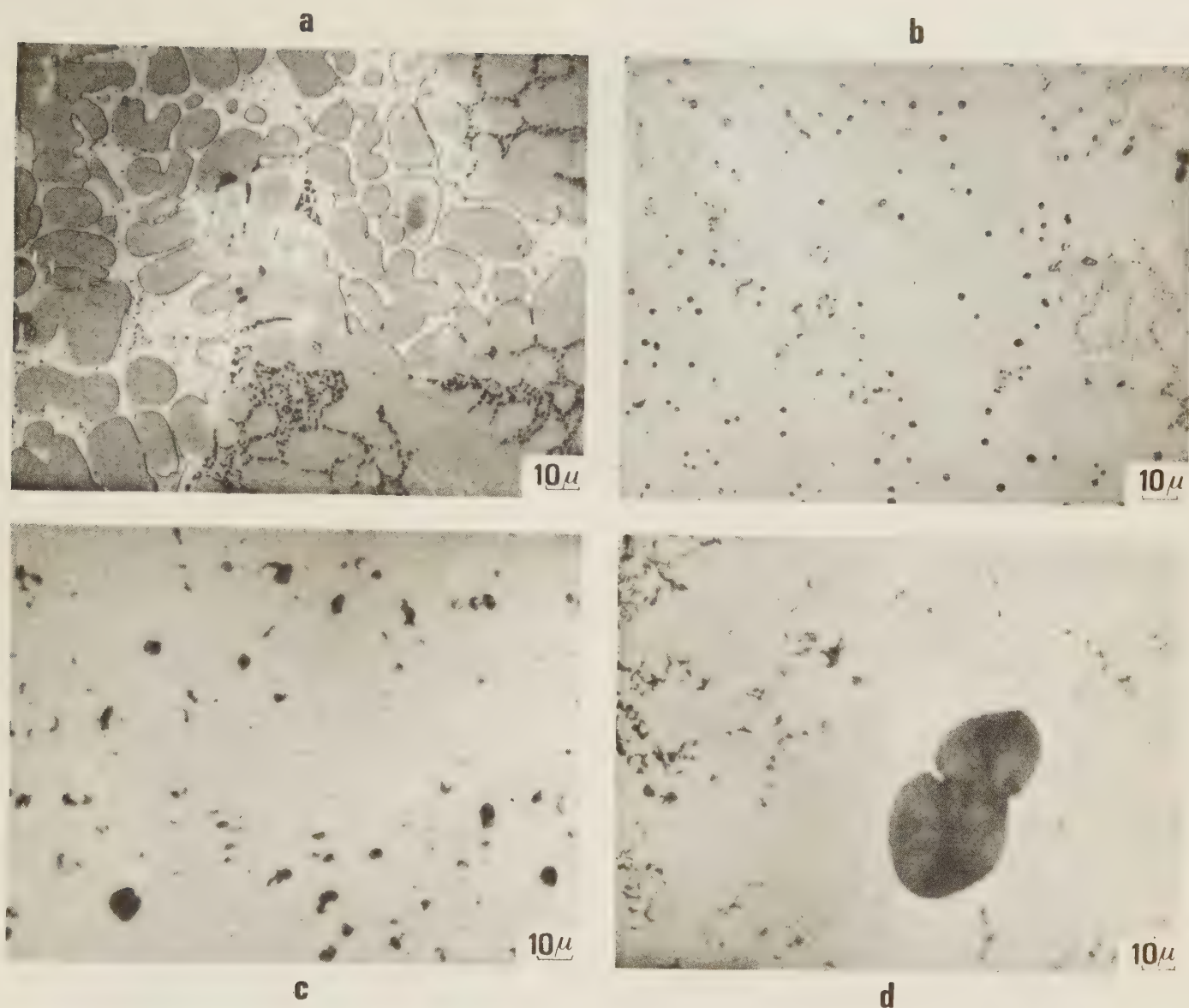


FIGURE 49

Morphologie du graphite obtenu par décomposition thermique de silico-carbure.

- a) Structure micrographique de l'alliage Fe-C-Si à 1,50 % C et 12,6 % Si brut de coulée
- b) Structure après recuit à 800°C de l'alliage de la figure 51 a
Le graphite obtenu de très petite taille est sphéroïdal.
- c) Structure après recuit à 800°C de l'alliage Fe-C-Si à 1,52 % C et 11 % Si de la figure 15 a
Le graphite de recuit est nodulaire
- d) Structure après recuit à 800°C de l'alliage Fe-C-Si à 4,2 % C et 15 % Si (figure 15 c)
Le graphite de recuit assez déchiqueté est nodulaire.

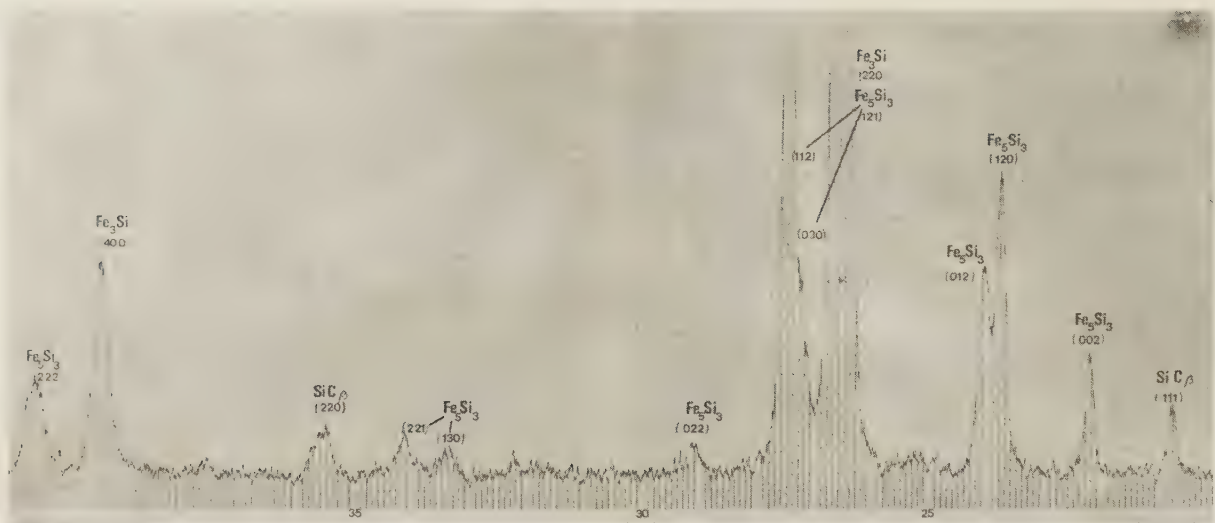


FIGURE 60

Diffractionnogramme effectué sur un échantillon Fe-C-Si à 3,4 % C et 20 % formé d'une matrice de Fe_3Si + Fe_5Si_3 contenant du CSi_8 .

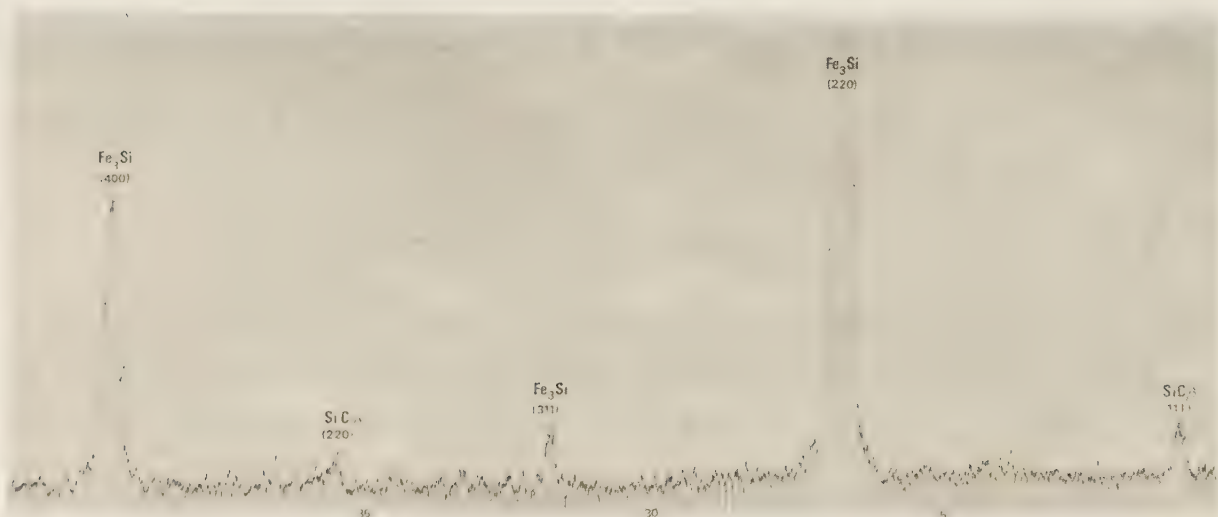
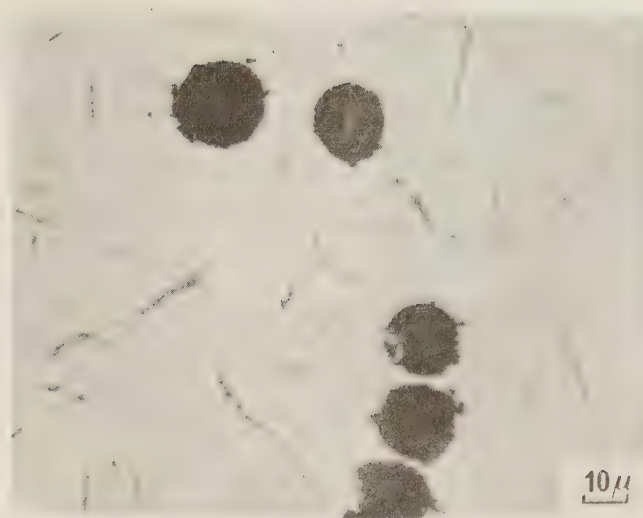


FIGURE 61

Diffractionnogramme effectué sur un alliage de Fe-C-Si à 17,06 % de Si contenant du CSi lamellaire et du graphite sphéroïdal dans la matrice constituée par Fe_3Si . La poudre obtenue par broyage est attaquée au nital à 40 %.



b

c

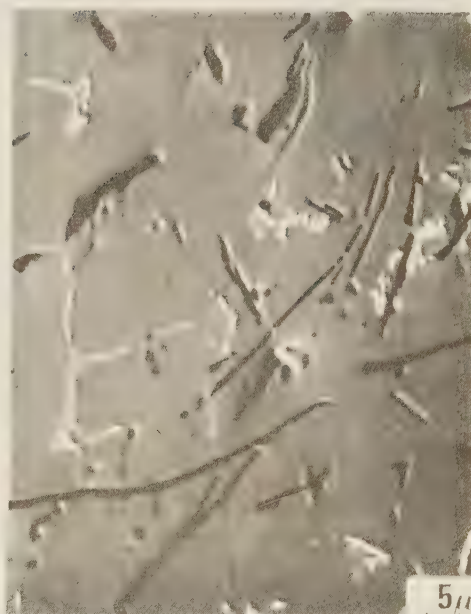


FIGURE 52

Alliage Fe-C-Si à 1,06 % C et 17,30 % Si

a) Microscopie optique

b) c) Microscopies obtenues au microscope à balayage

La morphologie des précipités est bien mise en évidence mais on ne peut différencier le carbure de silicium du graphite.



a



b



c

FIGURE 53

*Images X obtenues à la microsonde
sur des plages de $100\ \mu^2$ sur
un alliage à 1,06 M C et 17,30 % Si*

- a) du fer*
- b) du silicium*
- c) du carbone*

Les micrographies obtenues au microscope optique (*figure 52 a*) ou au microscope à balayage (*figure 52 b et c*) montrent les différentes formes des précipités. Les images X obtenues à la microsonde (*figure 53*) révèlent que certaines de ces particules sont uniquement composées de carbone et de silicium.

La formation de SiC équiaxe est analogue à celle du graphite sphéroïdal. Cependant, le lien de parenté entre ces deux précipités ne peut être déterminé avec certitude.

Entre 15 et 20 % de silicium, le carbure de silicium et le graphite ne sont jamais en contact comme s'ils s'étaient formés indépendamment dans le liquide. Par contre, pour les teneurs en silicium supérieures à 20 % (*figure 54*) toutes les particules de graphite sphéroïdal ou nodulaire sont liées aux particules plus grosses de carbure de silicium équiaxe comme l'ont d'ailleurs déjà noté Mascré et Decrop (11) (12) (13). Ces auteurs avaient conclu que le carbure de silicium est une phase intermédiaire de la formation du graphite.

L'influence de la vitesse de refroidissement sur la formation du carbure de silicium équiaxe et du graphite sphéroïdal ou nodulaire ne permet pas de conclure cette discussion. En effet aux vitesses très élevées c'est le carbure de silicium qui se forme et aux vitesses plus faibles c'est le graphite. Il ne semble pas possible de déterminer s'il y a filiation ou concurrence dans leur formation.

Malheureusement, nous ne sommes pas parvenu à mettre au point une technique d'ultra-amincissement qui nous aurait permis de faire des examens en microscopie électronique et microdiffraction des électrons. Il serait en effet très important de savoir s'il y a ou non des relations d'orientation entre la matrice et les précipités et entre le précipité de carbure de silicium et le précipité de graphite.



FIGURE 54

Structure micrographique d'un alliage Fe-C-Si à 3,4 % C et 20 % Si. La matrice est composée de Fe₂Si en blanc et de Fe₃Si₂ en gris clair. Les particules de graphite sphérotal sont généralement liées à des grains de CSi équiaxe.

CHAPITRE IV

ETUDE DU PROCESSUS DE DILUTION DES FERRO-SILICIUM DANS DES ALLIAGES DU TYPE FONTE

Nous avons simulé le processus interdiffusionnel qui est créé au cours de l'inoculation des fontes en mettant en contact, à haute température, un alliage du type inoculant et un alliage du type fonte. C'est la méthode dite du "pavé". On obtient ainsi une zone d'interpénétration. Les différentes phases ou composés qui sont formés peuvent être observés et étudiés lorsqu'on fige ce processus par un refroidissement rapide.

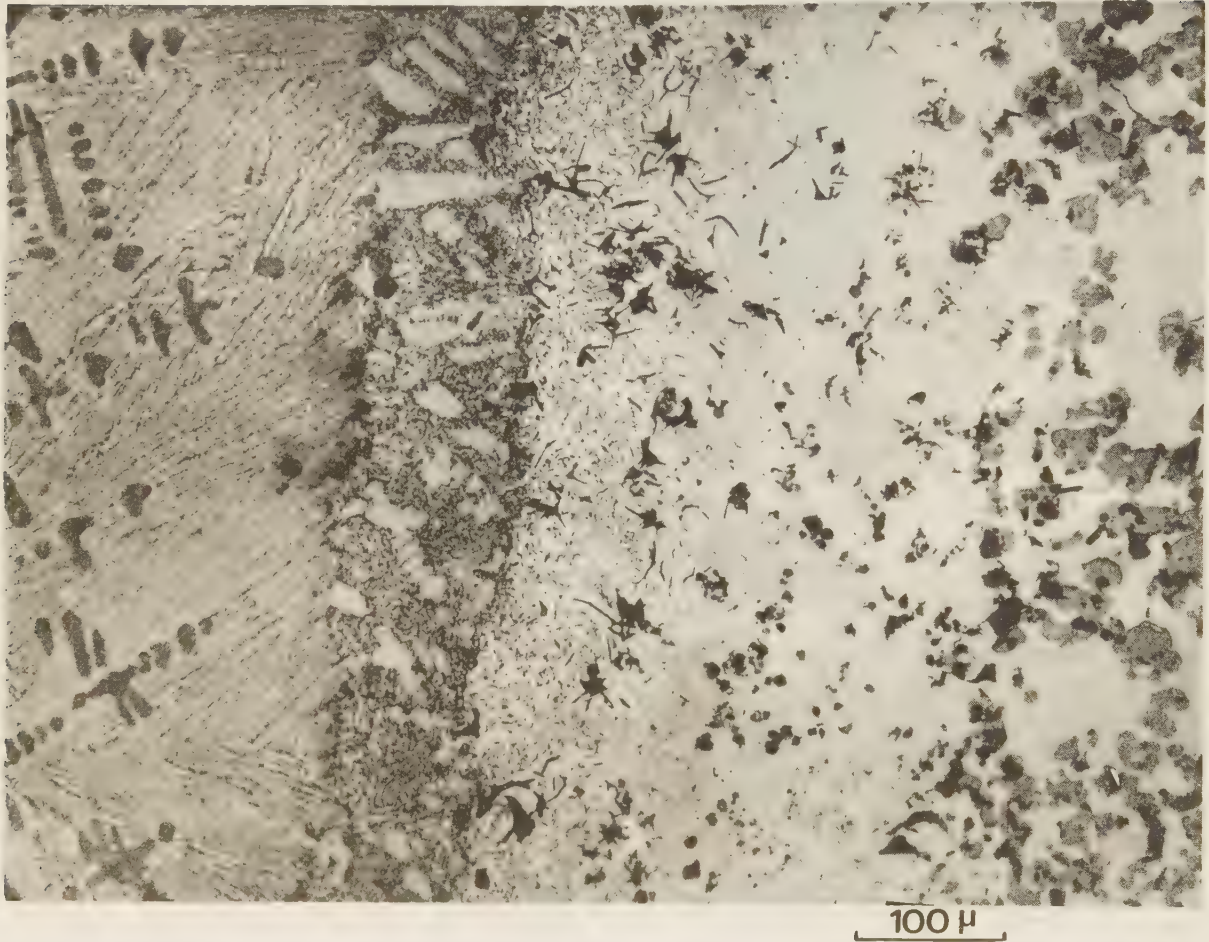
Nous avons étudié les différents processus d'interdiffusion suivants :

ferro-silicium à 50 % Si	-	fer-carbone à 4,18 % C
"	-	fer-carbone-silicium à 3,5 % C et 2,3 % Si
ferro-silicium à 20 % Si	-	fer-carbone à 4,18 % C
"	-	fer-carbone-silicium à 3,5 % C et 2,3 % Si

La durée des contacts était de 15 ou 45 s. à la température de 1250°C.

FIGURE 55

Micrographie d'un front de diffusion obtenu au bout de 45 secondes, réalisé à 1250°C entre l'alliage fer-carbone à 4,18 % C et un ferro-silicium à 50 %. Le front de diffusion est divisé en 5 parties. Chacune d'elles correspond à un changement dans la nature de la matrice et des différents précipités.



Fe C 4,18%

A

B

C

D

E

Fe Si à 50%

I - ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DE LA ZONE D'INTERDIFFUSION CREEE ENTRE UN ALLIAGE
FER-SILICIUM A 50 % ET UN ALLIAGE FER-CARBONE A 4,18 % DE C POUR UNE DUREE DE
CONTACT DE 45 SECONDES A 1250°C (48) (Méthode du Pavé)

1 - Aspect micrographique

La figure 55 met en évidence l'évolution de la matrice et des précipités de graphite et de carbure de silicium depuis l'alliage fer-carbone d'origine (partie de gauche) jusqu'à l'alliage fer-silicium (partie de droite).

On observe d'abord une zone (A) de l'alliage fer-carbone qui s'est enrichie en silicium. Cet enrichissement est matérialisé par la disparition des dendrites d'austénite primaire qui existaient dans la zone hypoeutectique. Très rapidement, l'alliage est devenu eutectique. On peut considérer que la limite entre cette zone et l'alliage de base est la limite de pénétration du silicium.

Il vient ensuite une zone (B) où la graphitisation est très intense, ce qui entraîne l'apparition de dendrites blanches de silico-ferrite. Le graphite est très dispersé entre ces dendrites. On a une structure normale de fonte grise. La barrière très nette qui sépare la zone (B) de la suivante (C) correspond au franchissement de la ligne d'eutexie. On observe, au delà, un aspect de fonte hypereutectique, riche en silicium, entièrement graphitisée. C'est à la limite assez mal définie de cette zone (D) qu'apparaît Fe_3Si dans la matrice puis, des précipités de carbure de silicium lamellaire, de carbure de silicium équiaxe en faible quantité et de graphite sphéroïdal. On observe également du graphite nodulaire et du graphite lamellaire. Cette zone (D) contient déjà, à côté du carbure de silicium équiaxe, du graphite sphéroïdal auquel il n'est pas lié. Ce n'est que dans la zone suivante (E) que l'on commence à apercevoir des particules de graphite nodulaire et de graphite sphéroïdal qui apparaissent à l'intérieur des particules de carbure de silicium équiaxe comme l'ont déjà signalé Mascré et Decrops (11, 12, 13). La matrice est alors formée de Fe_5Si_3 et de FeSi . Il n'y a plus de carbure de silicium lamellaire.

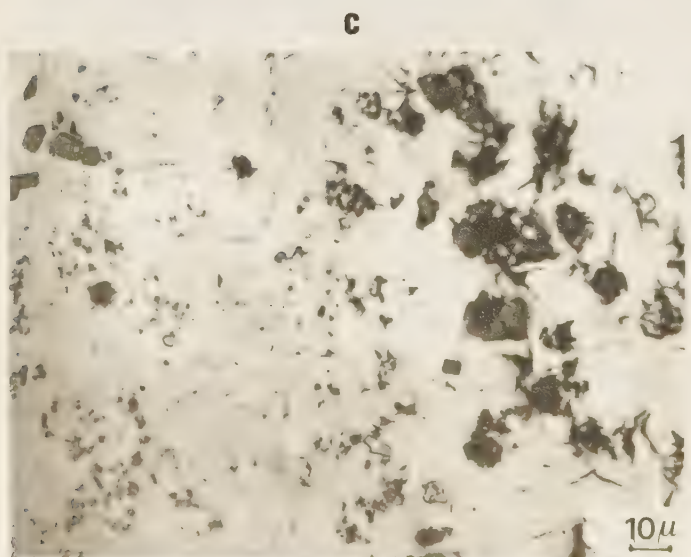
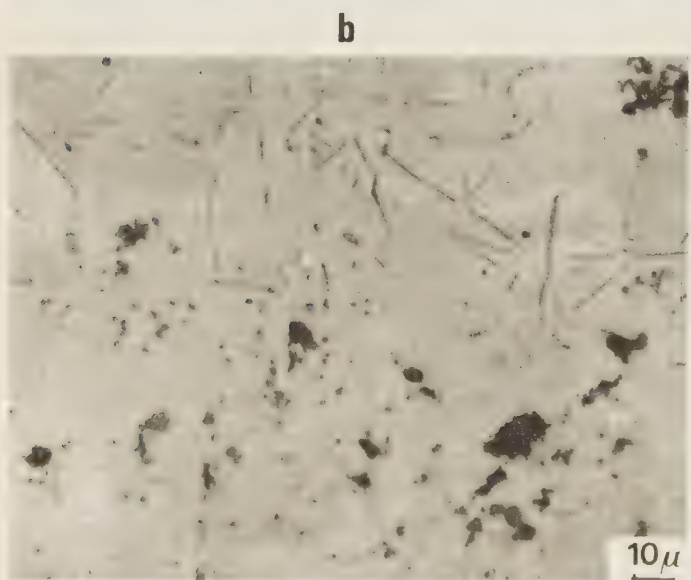
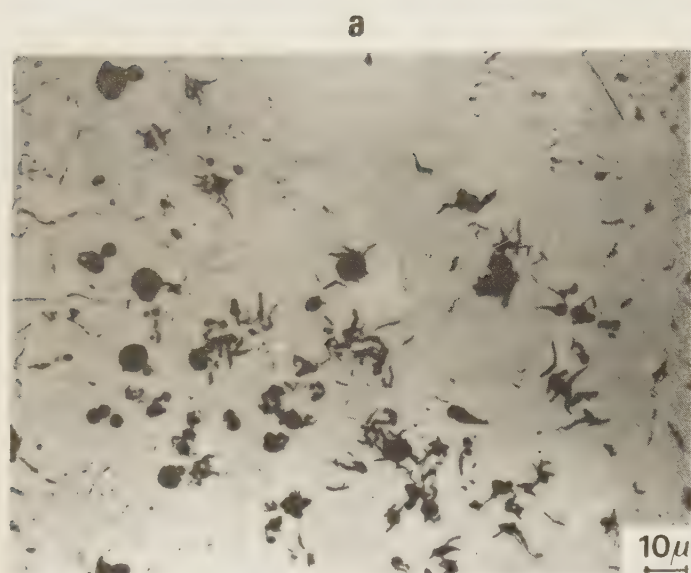


FIGURE 56

Détail des structures micrographiques de la figure 55

- a) Zone D matrice de Fe_3Si . Le graphite est déchiqueté. Il y a de nombreuses particules de graphite sphéroïdal souvent dégénérées
- b) Zone D Second aspect de cette zone à matrice de Fe_3Si . On a du CSi lamellaire et quelques particules de CSi équiaxe. On est très proche de la zone E.
- c) Zone E Le graphite est généralement associé aux grains de carbure de silicium équiaxe.

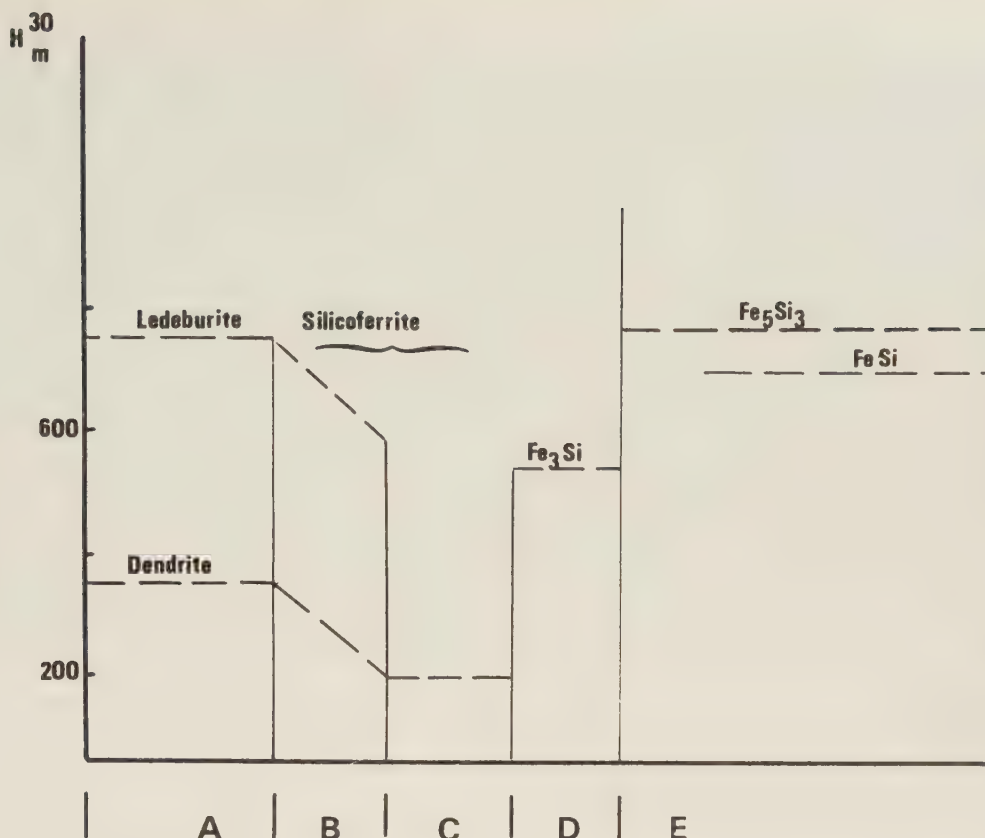


FIGURE 57

Evolution des différentes phases dans le front d'interdiffusion.
Mise en évidence à l'aide d'empreintes des microduretés faites
suivant l'axe d'interpénétration.

Sur la figure 56 sont mis en relief trois aspects particuliers du front de diffusion. Les micrographies 56 a et 56 b correspondent à la zone où la matrice est Fe_3Si . D'une part, la morphologie du graphite est du type sphéroïdal ou sphéroïdal déchiqueté associé à du graphite lamellaire très fin ; d'autre part, on voit une plage contenant du CSi de forme lamellaire ainsi que de très petites particules de CSi équiaxe. La micrographie 56 c est la représentation typique de la zone à matrice $FeSi + Fe_5Si_3$. Le CSi équiaxe est abondant et toutes les particules de graphite présentes lui sont associées.

2 - Evolution de la microdureté dans l'espace interdiffusionnel

En suivant l'axe d'interdiffusion, nous avons effectué une série de mesures de microdureté qui mettent en relief les changements de composition de la matrice. Nous avons ainsi tracé le profil de la figure 57. Cette méthode

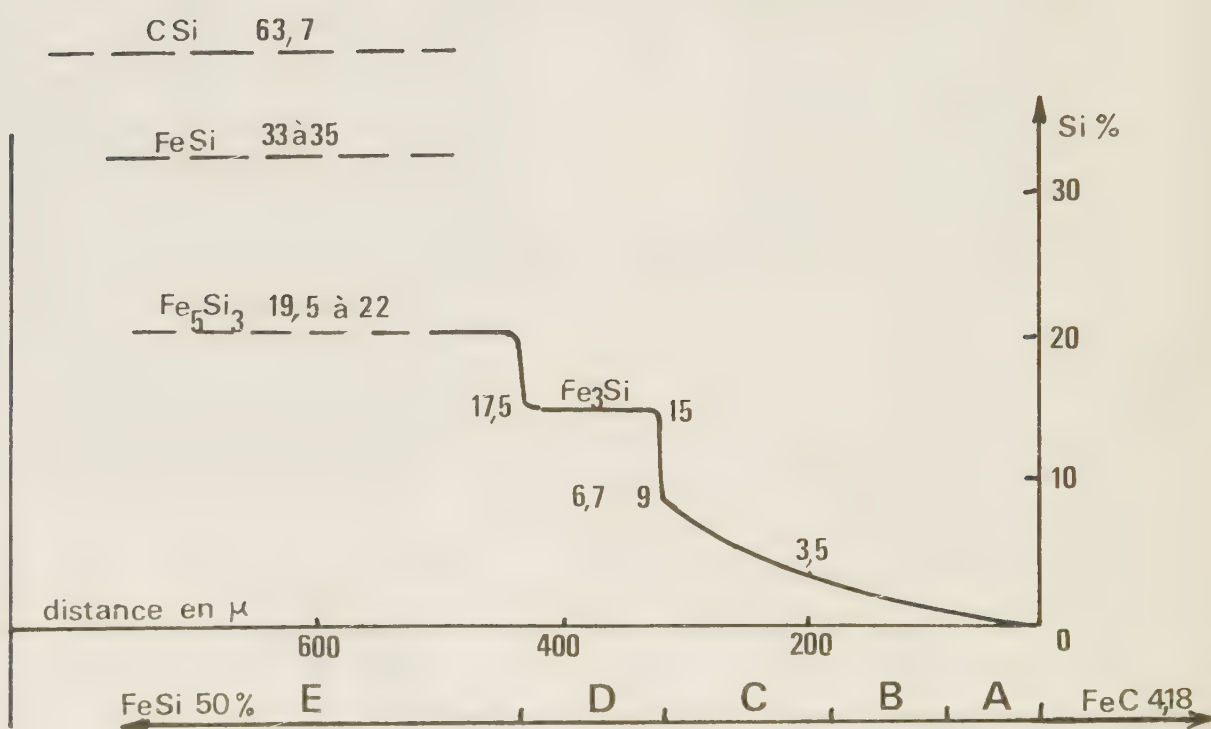
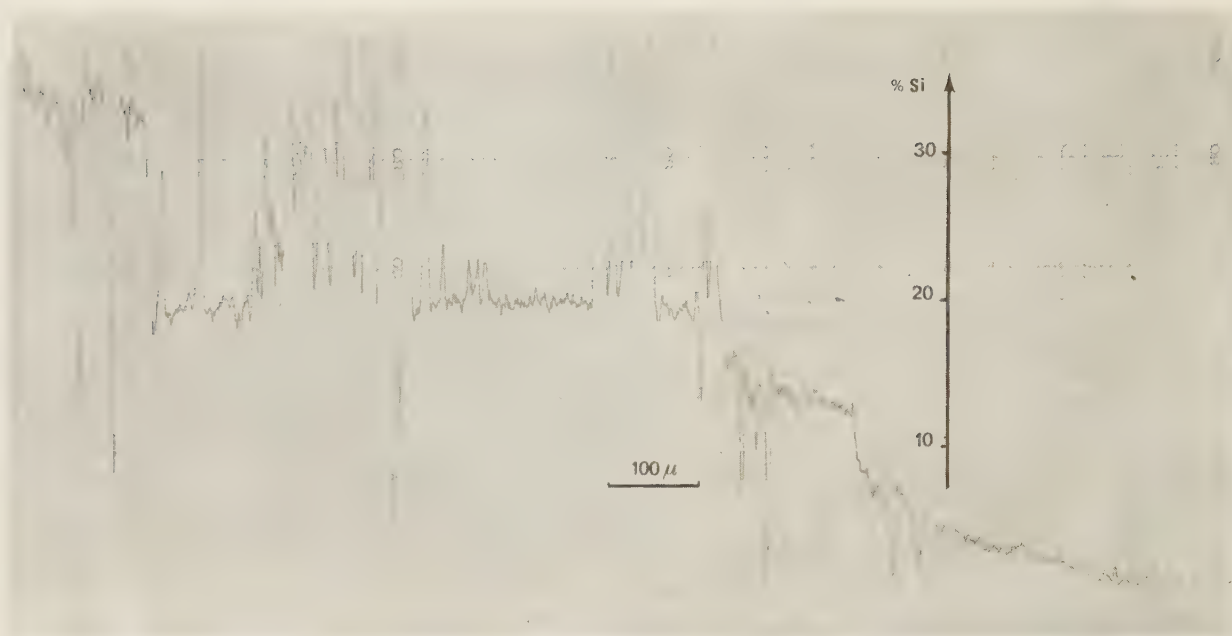


FIGURE 58

Profil de silicium dans la zone d'interpénétration par balayage
à l'angle parallèle à la normale à l'interface de contact

— profil expérimental

— fil moyen obtenu dans l'ensemble du front d'interdiffusion
— faisant abstraction des fluctuations dues au passage sur
les particules de graphite ou de carbure de silicium

permet de définir les différentes zones. Le changement de structure de la matrice entre les zones (C) et (D) est mieux révélé que par micrographie.

Nous avons relevé les valeurs moyennes suivantes :

FeSi	770 H_m^{30}	Fe ₃ Si	534 H_m^{30}
silico-ferrite (zone C)	200 H_m^{30}		
silico-ferrite (zone B)	de 650 à 800 H_m^{30}		

dans le sens de l'appauvrissement en silicium.

D'autre part, le précipité de CSi équiaxe a une microdureté de 1700 H_m^{30} .

3 - Analyse à la microsonde

L'analyse locale par balayage linéaire à l'aide de la microsonde de Castaing confirme entièrement nos interprétations. La figure 58 a représente les variations de la teneur en silicium de la matrice. Nous avons volontairement éliminé sur la figure 58 b les fluctuations qui se produisent lorsqu'on passe sur les précipités.

Dans les zones (A) (B) (C) la teneur moyenne en silicium croît progressivement. On passe de la ferrite pure à la silico-ferrite saturée en silicium. Il se produit, à la limite de solubilité correspondant au passage de la zone (C) à la zone (D), une importante discontinuité qui fait passer la teneur moyenne en silicium de 6,7 % à 15 %. Cette dernière valeur est la teneur du composé Fe₃Si. On observe ensuite un pseudo-palier qui amène la teneur moyenne de la matrice à la valeur de 17,5 %. C'est lorsque cette valeur est atteinte qu'apparaissent des mélanges de Fe₅Si₃ et FeSi de plus en plus riches en silicium.

Nous avons également exploré la zone interdiffusionnelle en réalisant, à la microsonde de Castaing, des images X au silicium et au carbone. Les clichés de la figure 59 montrent comment cette technique permet de distinguer, de façon sûre,

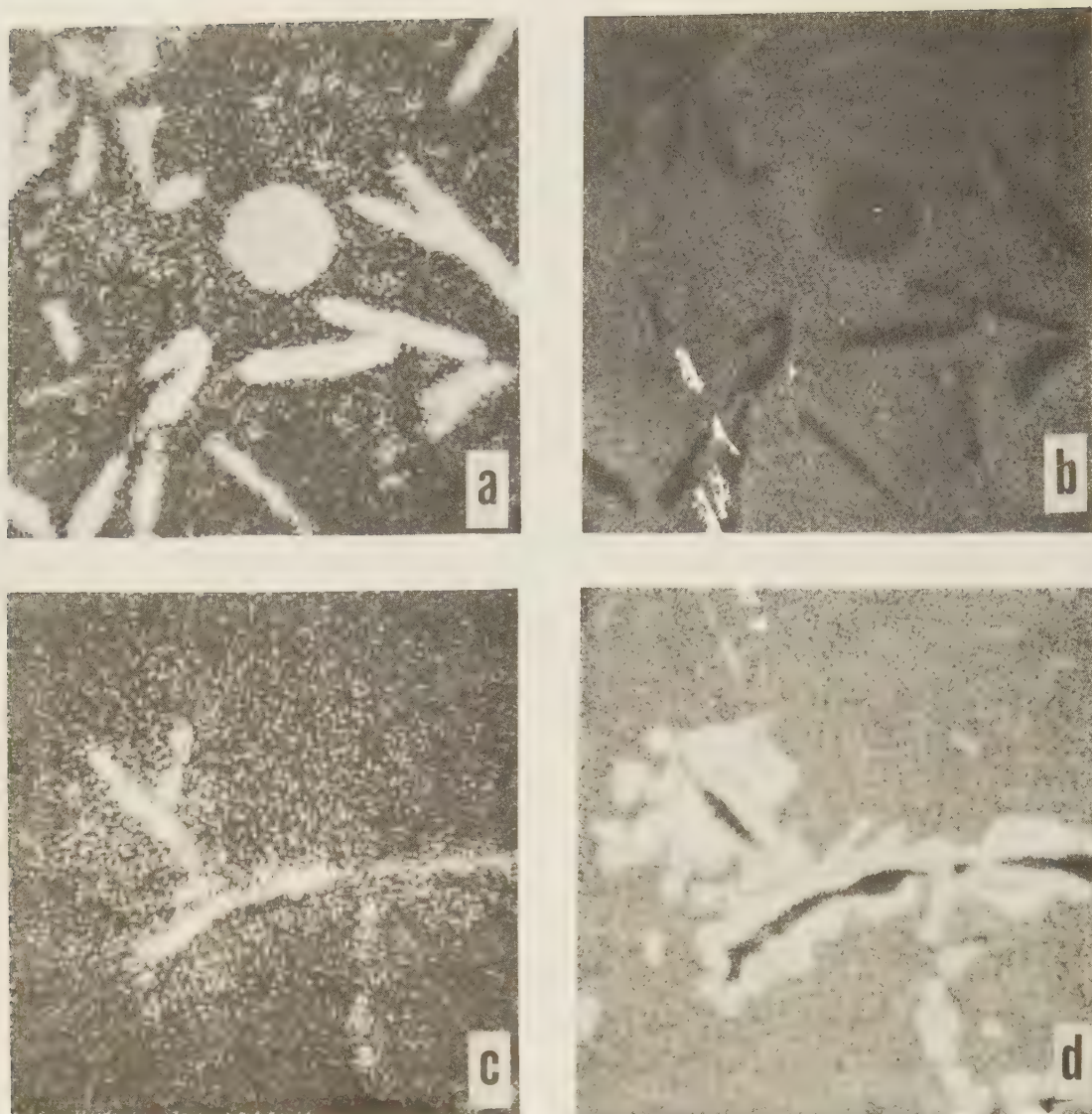


FIGURE 59

Détails de la zone d'interdiffusion obtenus à la microsonde de Castaing par image X de $100 \mu^2$. L'élément cherché apparaît en clair. Les taches noires se forment dans des régions où cet élément est absent.

- a) Image X du carbone dans la zone C de la figure 55
- b) Image X du silicium (même plage que a). Le silicium est uniformément réparti dans la matrice.
- c) Image X du carbone dans la zone E de la figure 55. Les lamelles de graphite sont entourées d'une zone riche en carbone qui correspond à CSi.
- d) Image X du silicium (même plage que c. La plage la plus riche en silicium correspond à CSi. Ce composé entoure le graphite.

les particules de graphite des particules de carbure de silicium. Cette distinction est particulièrement utile dans le cas du carbure de silicium lamellaire et du graphite qui a exactement la même taille et la même forme (figure 60).

Les images X du silicium effectuées sur des plages de $300 \mu^2$ de la zone E sont représentées sur les figures 61₃, 61₄, 61₅ et 61₆. On voit de façon très nette les particules sombres de graphite qui sont situées à l'intérieur des grains clairs de carbure de silicium équiaxe.

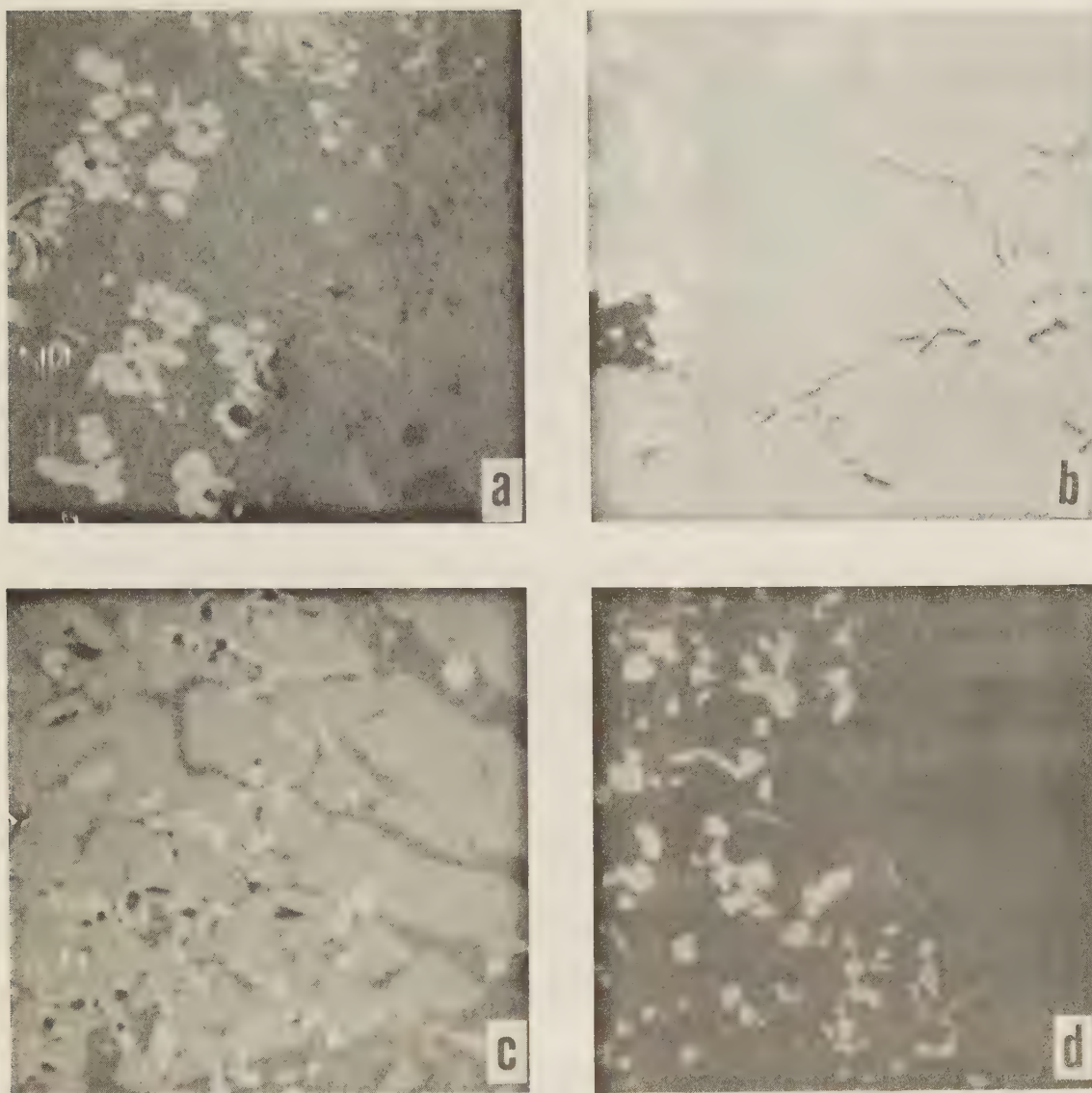


FIGURE 60

Images X du silicium (plage de $300 \mu^2$) dans les zones D et E de la figure 55. Les deux formes de carbure de silicium (lamellaire et équiaxe) sont bien mises en évidence. On ne peut les confondre avec le graphite nodulaire ou lamellaire qui apparaît en noir.

L'image X 61_2 a été faite à la fois sur les zones (C) et (D). Le bord de la zone (E) apparaît même à l'extrémité de droite de ce cliché. On voit que, dans un intervalle de 300μ seulement, la composition de l'alliage varie considérablement comme l'indiquait déjà la courbe de la figure 58 b. On passe de la silico-ferrite (zone C) au composé Fe_3Si , beaucoup plus riche en silicium (zone D). Cette évolution de la matrice n'était pas observable sur la micrographie optique de la figure 55. Des particules de carbure de silicium équiaxe apparaissent sur le bord droit de cette image X 61_2 . C'est la zone E qui débute.

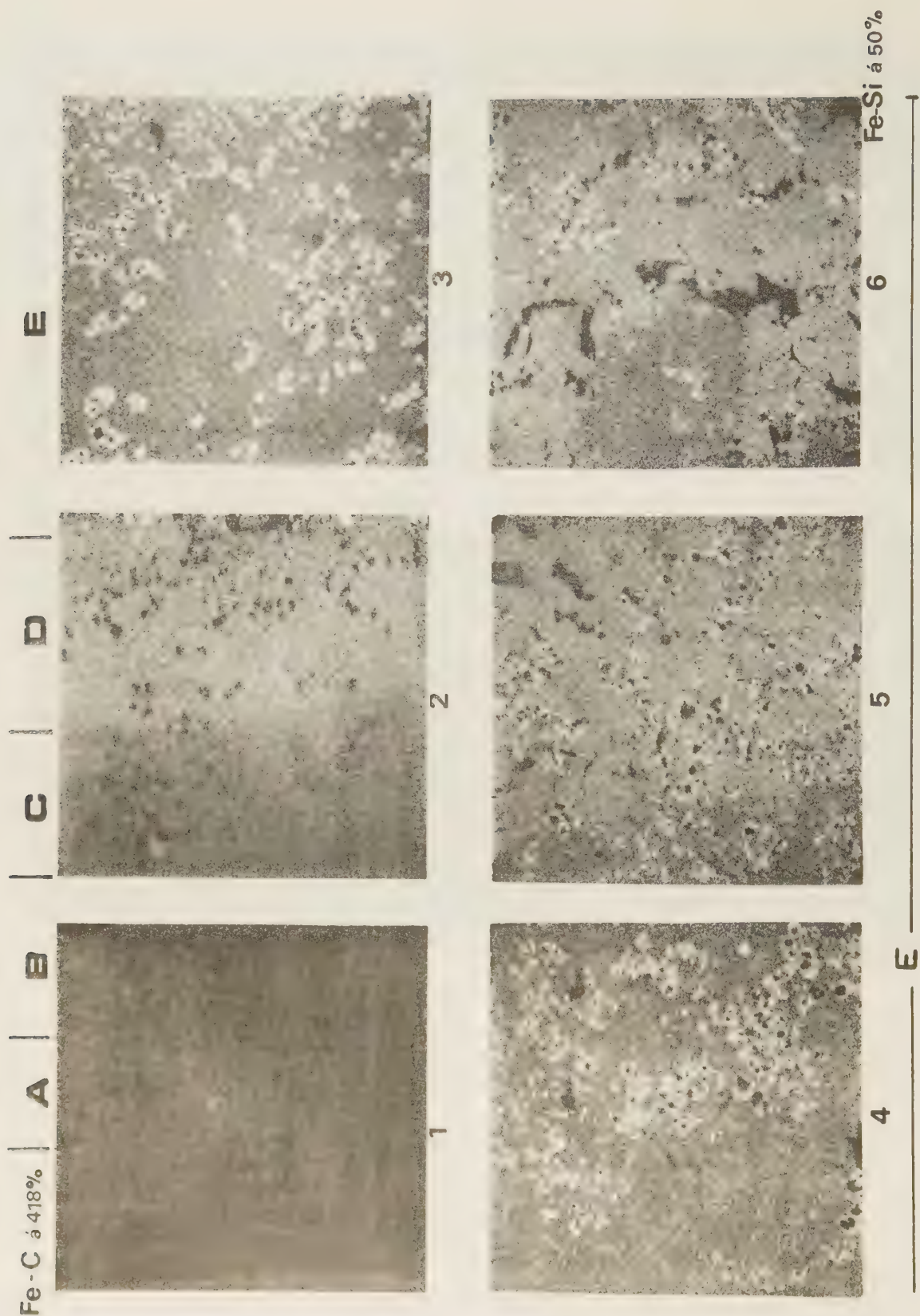


FIGURE 61

Succession d'images X du silicium dans un front d'interdiffusion entre un alliage Fe-Si à 50 % et un alliage Fe-C à 4,18 % C. Mise en évidence des différentes zones ABCDE de la figure 55. Les précipités de graphite ou de CSi sont très visibles. On voit que dans la zone E le graphite est toujours lié à des grains de CSi .

La définition du cliché n'est pas suffisante pour que l'on puisse déceler le carbure de silicium lamellaire. Par contre, sur les images X du silicium de la figure 60, on distingue très nettement les particules de carbure de silicium lamellaire des particules équiaxes.

Les images X du carbone, prises successivement comme l'ont été celles du silicium, montrent la répartition du graphite (figure 62). Les traces de contamination que l'on aperçoit sur la micrographie permettent de localiser parfaitement les différentes images X. Le carbone, qui n'était au départ que dans l'alliage du type fonte, a pénétré très fortement dans la zone riche en silicium. La présence de CSi dans FeSi confirme ce fait.

4 - Etude radiocristallographique

Nous sommes parvenu à identifier les différents constituants de la zone d'interpénétration à l'aide de clichés de diffraction de rayons X. Cependant, cette technique exige des surfaces d'équidiffusion parfaitement planes qu'il n'est pas possible de réaliser par notre technique habituelle du pavé. Par contre, au four à arc, on peut souder une plaquette d'alliage Fe-Si au métal de base en utilisant des surfaces parfaitement polies à l'avance (I.5).

Pour l'examen radiocristallographique, nous avons employé deux techniques différentes l'une sur échantillon massif au goniomètre à compteur, l'autre sur poudre à la chambre de Guinier de Wolf. Les deux types de préparation sont obtenus par abrasion suivant des plans parallèles d'équidiffusion qui sont contrôlés par micrographie. Nous avons pu explorer ainsi, zone après zone, l'ensemble de la région d'interpénétration. La figure 63 qui rassemble les clichés de rayons X successifs fait apparaître les différents constituants de la zone interdiffusionnelle. On observe l'évolution de la matrice. A partir du ferro-silicium, on identifie successivement les phases FeSi puis FeSi + Fe₅Si₃, Fe₅Si₃ + Fe₃Si, Fe₃Si seul et la silico-ferrite. On observe également la variation du paramètre de cette dernière phase au fur et à mesure qu'elle s'appauvrit en silicium. On retrouve enfin les constituants ferrite + cémentite de l'alliage de base du type fonte.



FIGURE 62

a) Image X du carbone (4 plages de $300 \mu^2$) dans le front d'interdiffusion représenté sur la figure 62 b

b) Une zone d'interpénétration entre Fe-Si à 50 %
Sur toutes les images on voit la trace de faisceau électronique.

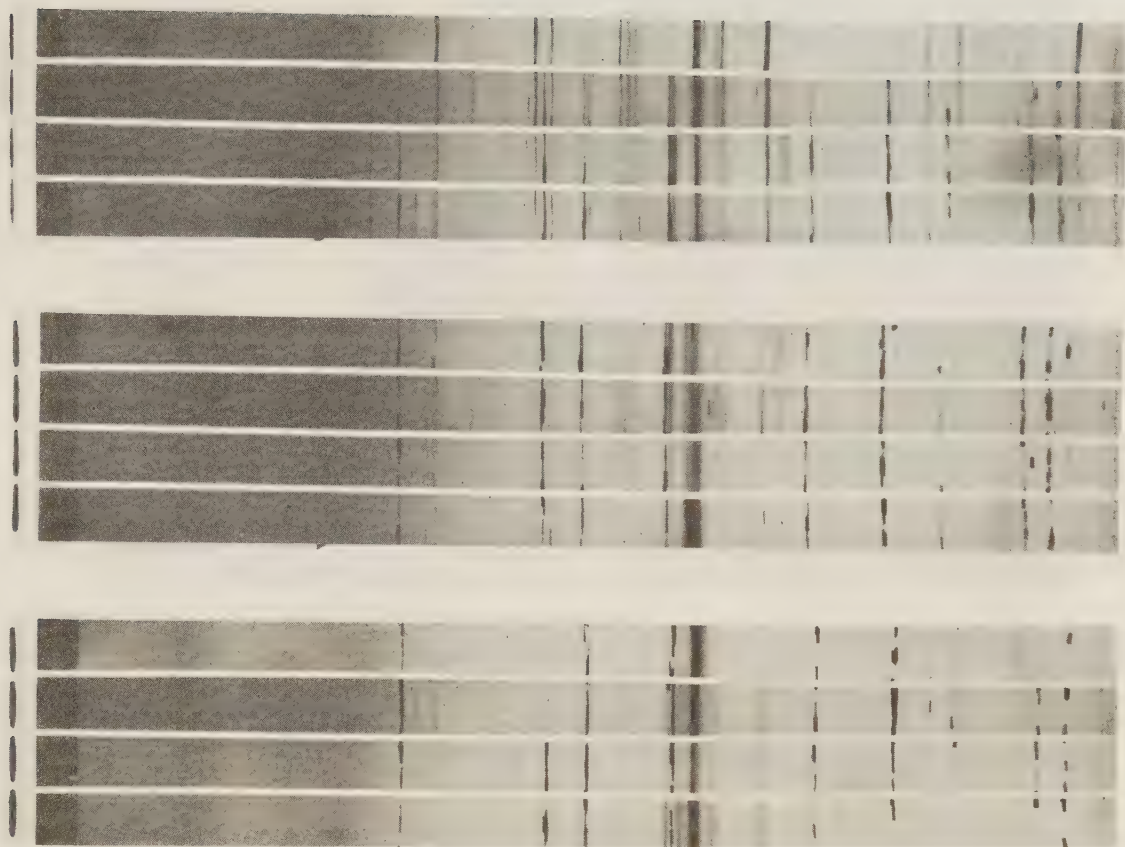


FIGURE 63

Clichés de rayons X des différentes zones successives du front. La poudre servant de préparation a été obtenue par abrasion suivant des plans parallèles à la surface de contact. On observe des raies ponctuées qui proviennent de l'abrasif au corindon qui a été utilisé.

Nous avons noté également la présence du carbure de silicium de structure cubique qui correspond à la forme équiaxe observée en micrographie. Nous sommes ainsi parvenu à identifier tous les constituants autres que le graphite.

Nous n'avons mis qu'une seule fois en évidence la structure hexagonale de $C\ Si$ que nous pensons pouvoir rattacher à la forme lamellaire de ce dernier

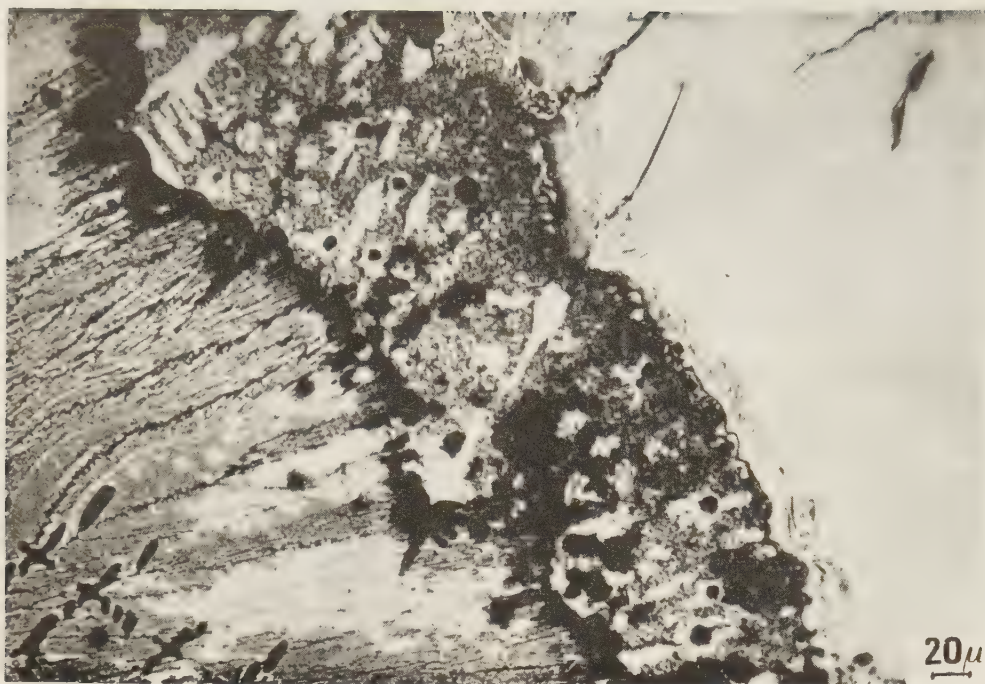


FIGURE 64

Aspect micrographique de la zone d'interdiffusion entre les alliages Fe-Si à 20 % et les alliages Fe-C à 4,18 % C. Il n'y a pas de carbure de silicium. On trouve du graphite ou des phases contenant du carbone seulement dans les zones qui ne renferment pas plus de 10 % de silicium.

II - ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DE LA ZONE INTERDIFFUSIONNELLE CREEE ENTRE UN ALLIAGE FER-SILICIUM A 20 % Si ET UN ALLIAGE FER-CARBONE A 4,18 % DE C.

(Méthode du Pavé).

1 - Aspect micrographique

Après un contact de 15 secondes à 1250°C, on retrouve dans ce front d'interpénétration les différentes zones que nous avons déjà observées dans les essais entre le ferro-silicium à 50 % et le fer-carbone à 4,18 % de C. La figure 64 représente la structure micrographique de l'alliage formé au cours de cet essai d'équidiffusion. On constate, en premier lieu, l'absence totale de carbure de silicium et de graphite primaire. La phase Fe_3Si (zone D) ne contient aucun précipité. Elle est issue directement du ferro-silicium à 20 % qui se compose de deux phases contenant respectivement 18,7 et 20,5 % de silicium. Entre la

plage Fe_3Si (D) et l'alliage fer-carbone, on voit trois types successifs d'eutectiques : proche de l'alliage de base, l'eutectique ledeburitique (A) puis l'eutectique stable (B) ; à la limite de Fe_3Si , dans un domaine assez étroit, un eutectique carburé qui est vraisemblablement constitué de silico-carbure et de silico-ferrite. Dans la zone (B) le graphite est surtout sous la forme eutectique. Il y a également quelques nodules d'origine primaire au centre d'anciennes dendrites.

2 - Analyse à la microsonde

Le profil de la répartition du silicium obtenu à la microsonde par balayage linéaire (*figure 65*) met bien en évidence les différentes étapes de la pénétration du silicium dans l'alliage de base fer-carbone. Après le ferro-silicium à 20 % dans lequel on distingue deux phases, on a le palier correspondant à Fe_3Si qui passe de 17 à 14 %. A la limite de celui-ci vers ses faibles valeurs, la teneur en silicium décroît brusquement de 14 à 9,5 % ; puis une évolution lente l'amène à 6 %. Une nouvelle interruption conduit à la valeur de 3,5 % puis elle tend vers zéro.

III - REPARTITION DU SILICIUM DANS LES DIFFERENTES ZONES INTERDIFFUSIONNELLES

Les profils des différents balayages linéaires (*figure 66*) sur la répartition du silicium dans les expériences d'interpénétration que nous avons obtenus en faisant passer la composition du ferro-silicium de 20 à 50 % Si et en remplaçant l'alliage fer-carbone à 4,18 % par un alliage à 3,5 % de carbone et 2,3 % de silicium, montrent qu'il y a une évolution commune des phases constituant les zones d'interdiffusion, de la nature des précipités apparaissant dans chacune d'elles et cela quelle que soit la durée du contact à haute température. Le *tableau 67* schématise l'ensemble de ces résultats. Successivement, dans le sens des teneurs décroissantes en silicium, on a les matrices FeSi puis $\text{FeSi} + \text{Fe}_5\text{Si}_3$ dans lesquelles on observe des précipités de carbure de silicium. Celui-ci est associé parfois à du graphite nodulaire. Les étapes suivantes de la dilution du silicium sont $\text{Fe}_5\text{Si}_3 + \text{Fe}_3\text{Si}$, puis Fe_3Si seul qui contient du CSi lamellaire et du graphite proeutectique sous forme de lamelles, nodules ou sphéroïdes. Après le palier, on retrouve les constituants des alliages du type fonte des structures stables ou métastables. La répartition du silicium évolue lentement vers la teneur initiale de

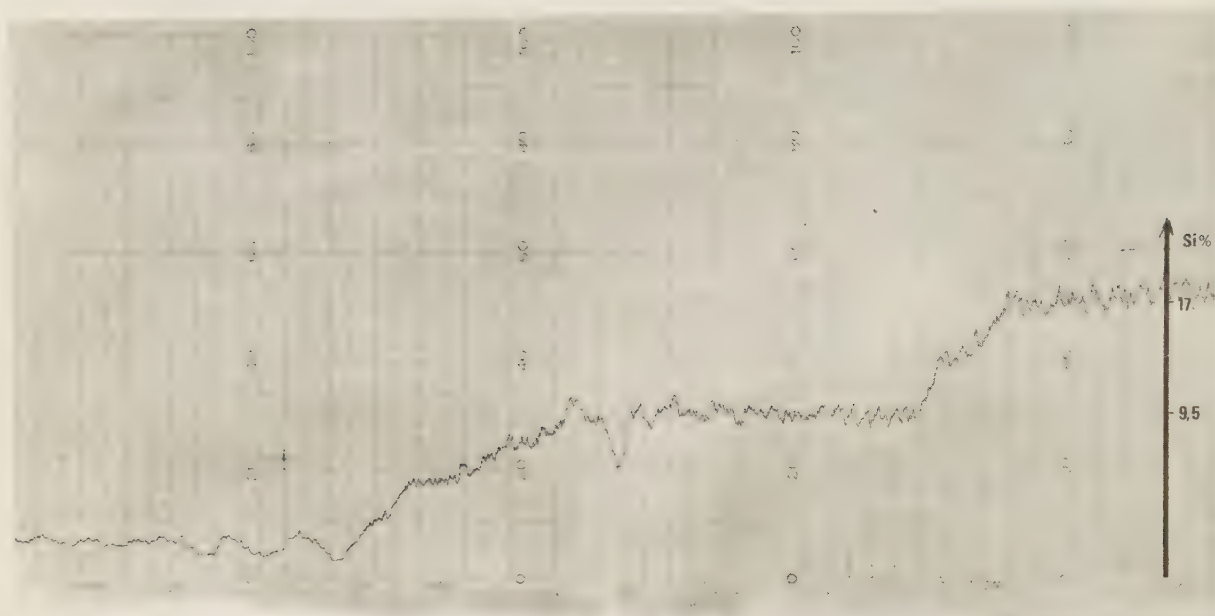


FIGURE 65

Profil de la répartition du silicium obtenu à la microsonde par balayage linéaire dans un front d'interpénétration réalisé entre l'alliage Fe-Si à 20 % et l'alliage Fe-C à 4,18 %.

l'alliage de base. Toutefois, il se produit un ralentissement de l'évanouissement grâce à un palier situé entre 6,5 et 9 % Si. Ce phénomène nous semble dû aux ségrégations créées par la formation de cémentite.

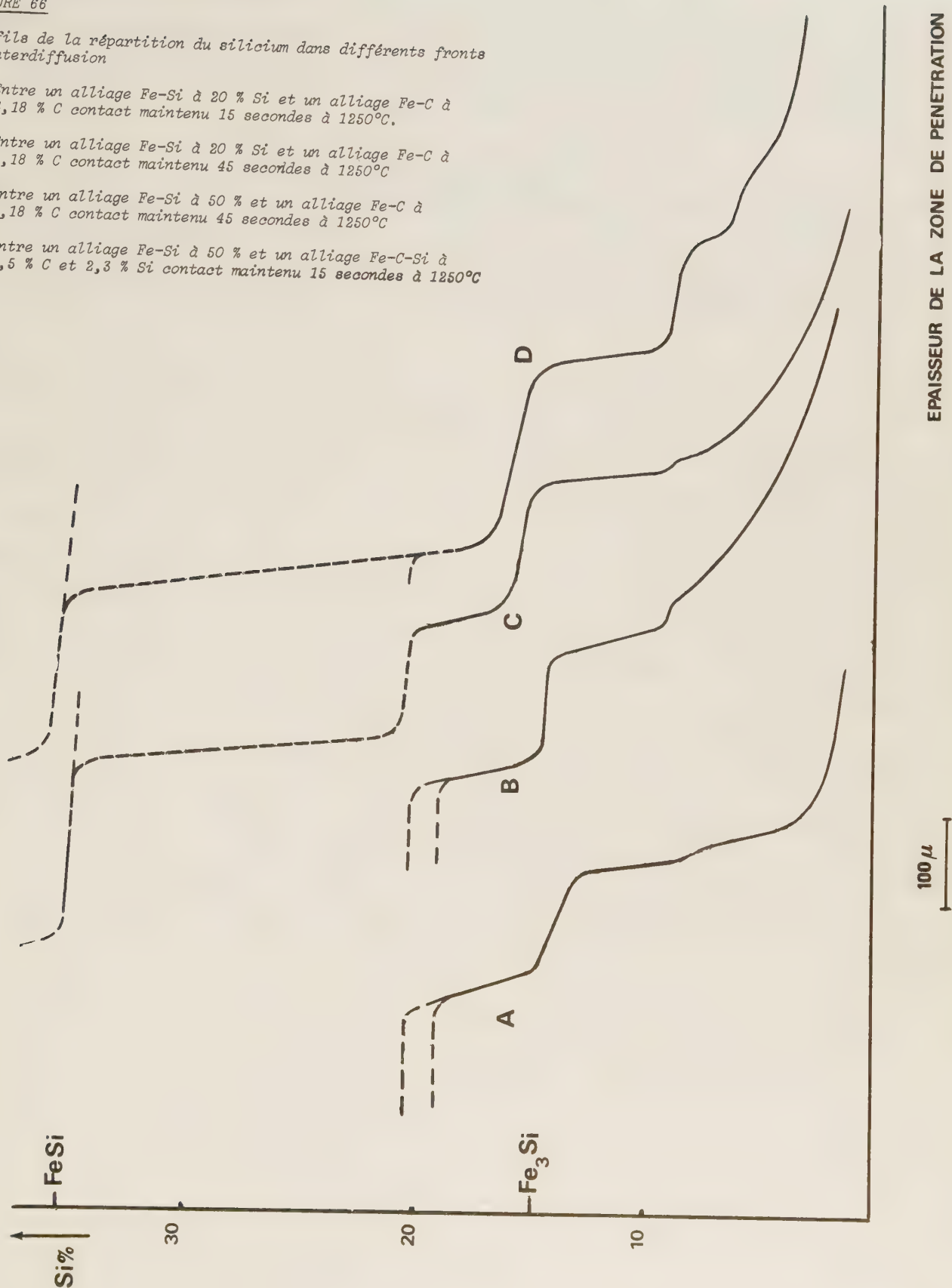
Cependant, les différentes zones que nous avons observées ont une importance plus ou moins grandes suivant les conditions expérimentales.

Le tableau 68 met en relief les dimensions de chacune de ces zones dans le cas de l'alliage à 50 % de Si. On note que la durée de contact a une influence sur l'épaisseur totale de la zone de diffusion. Ce sont les zones extrêmes

FIGURE 66

Profils de la répartition du silicium dans différents fronts d'interdiffusion

- A Entre un alliage Fe-Si à 20 % Si et un alliage Fe-C à 4,18 % C contact maintenu 15 secondes à 1250°C.
- B Entre un alliage Fe-Si à 20 % Si et un alliage Fe-C à 4,18 % C contact maintenu 45 secondes à 1250°C
- C Entre un alliage Fe-Si à 50 % et un alliage Fe-C à 4,18 % C contact maintenu 45 secondes à 1250°C
- D Entre un alliage Fe-Si à 50 % et un alliage Fe-C-Si à 3,5 % C et 2,3 % Si contact maintenu 15 secondes à 1250°C



qui sont les plus dilatées. L'épaisseur de celles-ci est de 5 à 10 fois supérieure pour une durée de contact passant de 15 à 45 secondes. On constate également que l'épaisseur de la zone à matrice de Fe_3Si varie plus faiblement puisqu'elle reste comprise, dans l'ensemble de nos expériences, entre 150 et 250 μ .

IV - MODIFICATION DES ZONES D'INTERDIFFUSION LORSQU'ON REMPLACE L'ALLIAGE FER-CARBONE

A 4,18 % de CARBONE PAR UN ALLIAGE FER-CARBONE-SILICIUM A 3,5 % DE C ET 2,3 % Si.

L'aspect micrographique est très différent dans la partie du front qui contient moins de 10 % de silicium. On retrouve, à partir du ferro-silicium de base, les différentes phases successives FeSi , $\text{FeSi} + \text{Fe}_5\text{Si}_3$, $\text{Fe}_5\text{Si}_3 + \text{Fe}_3\text{Si}$ puis Fe_3Si . Ces phases contiennent les différents précipités que nous avons déjà identifiés dans d'autres fronts. Le carbure de silicium équiaxe qui est seul dans la phase FeSi , est associé à du graphite lorsque Fe_5Si_3 est présent. A partir de Fe_3Si , les particules de graphite ne sont plus en relation avec aucun précipité. Elles se présentent sous la forme de nodules ou de lamelles et même parfois de sphéroïdes. Dans cette zone, on retrouve le C-Si de forme lamellaire. L'évolution du front est sensiblement modifiée dans les zones qui suivent Fe_3Si c'est-à-dire dans la partie où la teneur en silicium est inférieure à 10 %. Cela tient essentiellement à la structure de l'alliage de base qui contient déjà 2,3 % de Si. Il présente en effet une structure truitée composée de dendrites perlitiques et d'une matrice ledeburitique. Au centre d'ilôts perlitiques, on a un début de graphitisation par apparition de nodules. Cette graphitisation est de plus en plus importante quand la teneur en silicium s'élève. A la limite avec Fe_3Si , les dendrites sont partiellement décomposées et il n'y a plus de ledeburite.

TABLEAU 67

*Processus de dilution des ferro-silicium dans
les alliages fer-carbone. Structures obtenues
par refroidissement rapide*

% Si	Nature de la matrice	Précipités ou constituants métastables
	Fe-Si	- CSi équiaxe
	Fe-Si + Fe_5Si_3	- CSi équiaxe
	Fe-Si + Fe_5Si_3	- CSi équiaxe + graphite nodulaire ou en amas
	Fe_5Si_3 + Fe_3Si	- CSi équiaxe + graphite nodulaire et sphéroïdal
	Fe_3Si	- CSi équiaxe et lamellaire + graphite sphéroïdal
	Silico-ferrite	- graphite lamellaire + graphite sphéroïdal ou silico-carbure + graphite sphéroïdal
0	Ferrite	- graphite lamellaire, nodulaire et sphéroïdal Cémentite

TABLEAU 68

N°	Composition de l'alliage de base	Composition Ferro-silicium Si %	Durée du contact à 1250°C	E D C			
				Nature et importance en μ des différentes étapes			
				FeSi - Fe ₅ Si ₃ + SiC équiaxe et G nodulaire	Fe ₃ Si + graphite sphéroïdal et CSi lamellaire	Silico-ferrite + graphite ou carbure	Ferrite + Fe ₃ C ou graphite
208	Fe-C 4,18 %	50	45	600	150	150	300
219	" "		15	70	150	200	230
213	Fe-C 3,5 Si 2,3	50	45	500	250	300 entièrement	
211	" "		15	100	200	100 graphitisé	
210	Fe-C 4,18 %	20	45		150	100	300
209	" "		15		140	30	350
214	Fe-C 3,5 Si 2,3	20	45		200		

FIGURE 68

Variation des épaisseurs des différentes zones des fronts d'interpénétration avec la composition de l'alliage de base ou avec celle du ferro-silicium. Influence de la durée de contact avant trempe.

CONCLUSIONS

Dans les alliages fer-carbone-silicium contenant moins de 6 % de carbone et moins de 50 % de silicium, on rencontre les composés binaires Fe_3Si , Fe_5Si_3 et FeSi qui jouent le rôle de matrice, du graphite et du carbure de silicium CSi sous sa forme lamellaire ou, plus fréquemment sous sa forme cubique équiaxe qui jouent le rôle de précipités, parfois très dispersés.

Le graphite se trouve partiellement sous la forme de sphéroïdes ou de nodules dès l'instant que l'alliage est hypereutectique et que le refroidissement est suffisamment rapide.

Dans les alliages refroidis très rapidement on trouve de la cémentite Fe_3C et du silico-carbure de Marles identifiable par diffraction des rayons X et dont la composition, d'après un travail tout récent de Spinat, Sénateur, Fruchart et Herpin (46) serait $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$. Tous les composés que nous venons d'énumérer existent également, comme l'a montré Degois (38) dans les fontes industrielles ayant subi le traitement d'inoculation.

L'interpénétration entre une particule d'inoculant de type ferro-silicium et un bain d'alliage fer-carbone ou fer-carbone-silicium, pris à l'état liquide, a pu être analysée de façon très précise par la "méthode du pavé" qui consiste à poser sur le bain un "pavé" de ferro-silicium et, après un maintien à la température du bain inférieur à une minute, à interrompre l'interdiffusion par un refroidissement très rapide. Des coupes normales du front de diffusion sont effectuées et examinées successivement au microscope métallographique et à la microsonde électronique de Castaing.

Les limites de la diffusion du carbone vers le ferro-silicium et du silicium vers l'alliage liquide, apparaissent de façon nette : la première est

définie par la disparition des précipités de CSi , la seconde par la conservation de la microstructure d'origine. Entre ces limites, on observe cinq zones dans lesquelles la teneur en carbone et la teneur en silicium varient en sens inverse. Le passage d'une solution solide ou d'un composé à un autre se traduit par des discontinuités de la teneur en silicium. La silico-ferrite, les composés Fe_3Si , Fe_5Si_3 et FeSi constituent une matrice dans laquelle sont dispersés les précipités de graphite et de CSi . Ces précipités se forment à partir du liquide avant sa prise en masse pour constituer la matrice. Des ségrégations s'amorcent sous l'influence de la pesanteur. Dans le cas du carbone, elles sont si importantes que les compositions hypereutectiques ne peuvent pas se conserver dans l'état liquide aux températures inférieures à celle de la précipitation du graphite. Toutes ces observations ont été effectuées sur des alliages élaborés sous vide.

ANNEXE I

CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LA FORMATION DU GRAPHITE ET SUR L'INOCULATION DES FONTES

a) Graphite lamellaire primaire

Il est admis que ce graphite se forme directement à partir du liquide. Les ségrégations constatées à la surface des bains des fontes hypereutectiques sont caractéristiques (6). L'écart de température entre le début de formation du graphite et le palier eutectique permet une croissance cristalline normale du graphite suivant des plans parallèles.

b) Graphite eutectique

La classification adoptée par l'American Society for Testing Materials distingue cinq formes de graphite :

- | | | |
|---------------|---|--|
| <u>Type A</u> | - | graphite en lamelles de distribution uniforme et d'orientations désordonnées |
| <u>B</u> | - | graphite en rosettes d'orientations désordonnées |
| <u>C</u> | - | graphite en lamelles de tailles diverses d'orientations désordonnées |
| <u>D</u> | - | graphite interdendritique d'orientations désordonnées |
| <u>E</u> | - | graphite interdendritique à orientation privilégiée |

Il n'entre pas dans nos intentions de développer une explication des définitions de ces différentes formes de graphite répertoriées. Il faut toutefois indiquer les facteurs en jeu dans sa formation. Une vitesse de refroidissement plus élevée favorise la surfusion et l'apparition de graphite punctiforme. L'élévation du degré de saturation eutectique s'accompagne d'un accroissement des dimensions des lamelles. Dans les fontes industrielles, certaines impuretés peuvent avoir une influence importante sur la forme et les dimensions des éléments de graphite.

c) Graphite sphéroïdal

En ce qui concerne le graphite sphéroïdal obtenu par solidification directe, plusieurs types ont été proposés. Nous les rappellerons brièvement (7) (8).

- formation à partir du liquide
- formation à partir d'une phase carbure intermédiaire
- formation à partir d'une solution solide sursaturée

1 - Formation à partir de l'état liquide

Par trempe énergétique de nombreux auteurs ont montré que le graphite sphéroïdal se forme à partir de l'état liquide dans les fontes hypereutectiques. En effet, on obtient des sphéroïdes dans les plages ledeburitiques. Le mécanisme de solidification le plus fréquemment proposé est le suivant : le graphite sphéroïdal d'origine hypereutectique se forme en premier lieu puis le graphite eutectique se dépose sur les sphérolithes ce qui appauvrit la matrice en carbone et provoque le dépôt d'une couronne d'austénite. Notons que les fontes hypoeutectiques ont toujours un carbone équivalent très proche de l'eutectique. La formation de dendrites d'austénite provoque l'enrichissement en carbone du liquide qui devient hypereutectique ce qui permet la formation d'un graphite sphéroïdal qui s'entoure à nouveau d'austénite.

Formation à partir d'une phase carbure intermédiaire

Certains auteurs envisageaient l'hypothèse de la formation du graphite sphéroïdal à partir de la cémentite (9). Cette hypothèse est pratiquement éliminée maintenant. Toutefois, il n'est pas impossible que d'autres phases carbure subissent une décomposition de ce genre. Hurum (10), puis Decrop (11) (12) (13) ont mis en évidence la présence de cristaux de carbure de silicium dans les zones riches en silicium créées par l'inoculation. Decrop suggère que le graphite précipiterait au sein de ce carbure transitoire et propose le même mécanisme lorsqu'il n'y a pas inoculation. L'apparition de cémentite solide au voisinage de la température eutectique s'accompagnerait d'un rejet de silicium à la périphérie, d'où la possibilité de former CSi . Ce mécanisme, toujours selon Decrop, n'impliquerait d'ailleurs pas la genèse d'une forme particulière de graphite.

2 - La fonte à graphite sphéroïdal

La fonte de base a généralement une composition chimique comprise entre 3,3 et 3,8 % de carbone et de 1,7 à 2,9 % de silicium. Elle doit avoir une teneur en éléments résiduels relativement faible en particulier en soufre. Le traitement au magnésium est effectué soit sur le métal pur soit par addition d'alliages Fe-Si-Mg ou Ni-Mg. Afin de faciliter l'introduction de cet élément dans la fonte liquide, il peut être mis au fond des poches, avant l'introduction du métal, ou encore introduit par un plongeur. Pour retarder sa dissolution et pour que celle-ci ait lieu dans le bain même, l'alliage de traitement est enrobé d'une pellicule protectrice soit en réfractaire soit en fer pur. L'action du magnésium est mal connue. Il agirait comme retardateur de la graphitisation ou comme destructeur de germes préexistant dans l'état liquide ce qui conduirait à la structure de fonte blanche qu'on obtient après traitement.

L'inoculation

C'est la phase suivant le traitement au magnésium. Elle doit être effectuée au maximum une vingtaine de minutes après ce premier traitement. Elle a pour but d'introduire de très petites quantités d'alliages qui favorisent la graphitisation sphéroïdale en provoquant momentanément des surconcentrations locales en silicium. Les inoculants sont généralement des alliages à base de silicium. Ce traitement par des alliages en poudre ou en morceaux a lieu très peu de temps avant la coulée ou pendant celle-ci. Son action dépend de la composition de l'inoculant qui est généralement constitué de plusieurs phases. Elle dépend également de la rapidité de son échauffement superficiel, de la température du bain de fonte et de sa température de fusion. Si l'écart entre ces deux températures est grand, le processus de dilution se fera rapidement et, inversement, s'il est petit, cette dilution sera très lente et la solidification pourra intervenir avant que l'inoculant ait eu une action efficace. Lorsque le processus d'interpénétration est établi, on a enrichissement en silicium de la zone environnante. Les phases riches en silicium acceptent très peu de carbone et l'on obtient rapidement des compositions hypereutectiques qui favorisent la précipitation soit de graphite soit de carbure de silicium. La solidification doit être terminée avant que l'effet provoqué par l'inoculation ait totalement disparu.

ANNEXE II

L'étude des alliages fer-carbone-silicium nous a souvent obligé à nous référer aux diagrammes ternaires stables ou labiles classiques.

1 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE STABLE FER-CARBONE-SILICIUM

A partir de travaux publiés et également à partir de leurs propres résultats, H. Jass en 1934 puis H. Hannemann et H. Jass en 1938 (21) ont établi le diagramme d'équilibre du système stable dont la forme générale est toujours considérée comme valable tout au moins qualitativement.

La figure 1 représente le diagramme tracé par ces auteurs et montre l'existence d'un domaine austénitique délimité par les lettres JELSGN. La vallée eutectique passe par les points CKTF. Le point K est la limite du domaine péritectique qui se trouve sur la ligne d'eutexie. En ce point, le liquide est en équilibre avec la phase $\alpha(\delta)$, la phase γ et le graphite. LMK est un plan auquel aboutissent quatre phases.

Dans les domaines des alliages plus riches en silicium, ils ont supposé l'existence d'un quasi-binaire Fe-Si-C du côté riche en fer et d'un deuxième plan auquel aboutissent quatre phases : le liquide en (T), $\alpha(\delta)$ en (U), FeSi(ϵ) en (V) et le graphite.

J. Chipman et ses collaborateurs (20) ont déterminé en 1952 la zone de saturation en carbone dans le diagramme Fe-Si-C : elle s'étend jusqu'à 23 % dans la gamme de température de 1300 à 1700°C (figure 2). Ils ont également signalé la présence de SiC β au-delà de 23 % de Si.

En 1966, E. Schürmann et J. von Hirsch (22) ont repris les travaux de H. Hannemann et H. Jass et précisé certaines compositions remarquables du diagramme. En particulier, ils ont modifié le profil de la vallée eutectique et montré

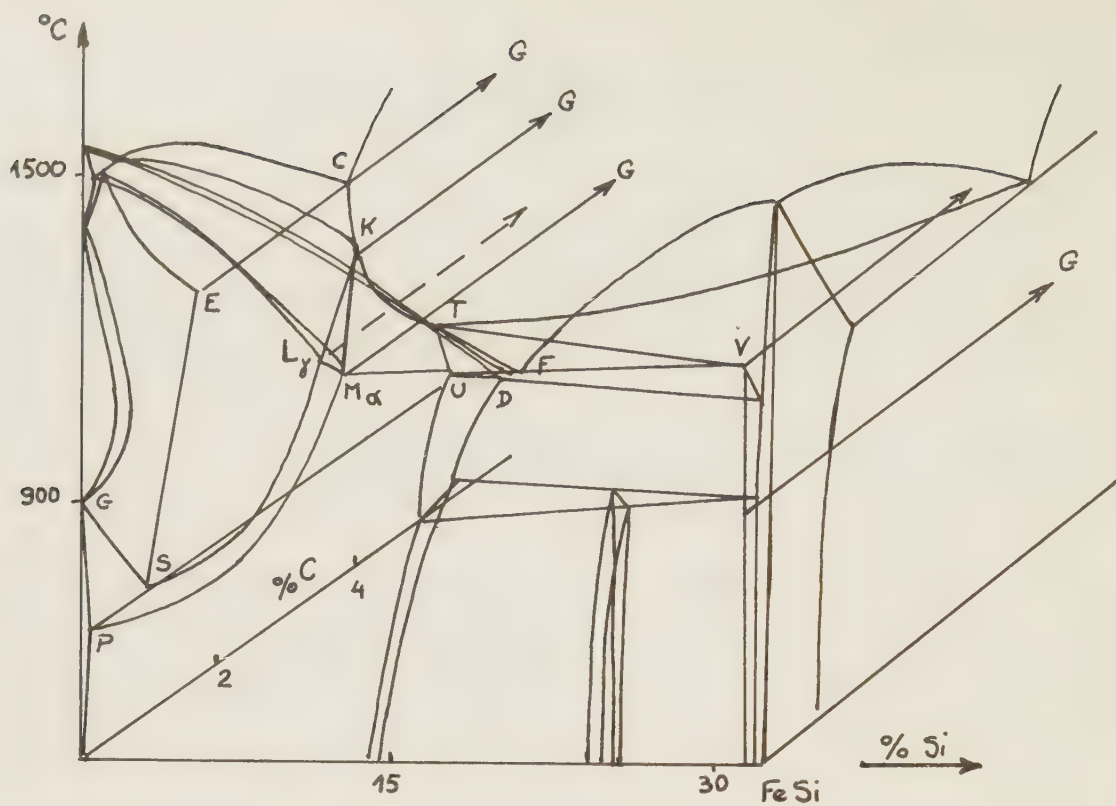


FIGURE 1

Diagramme fer-carbone-silicium en perspective
(d'après H. Jass et H. Hannemann)

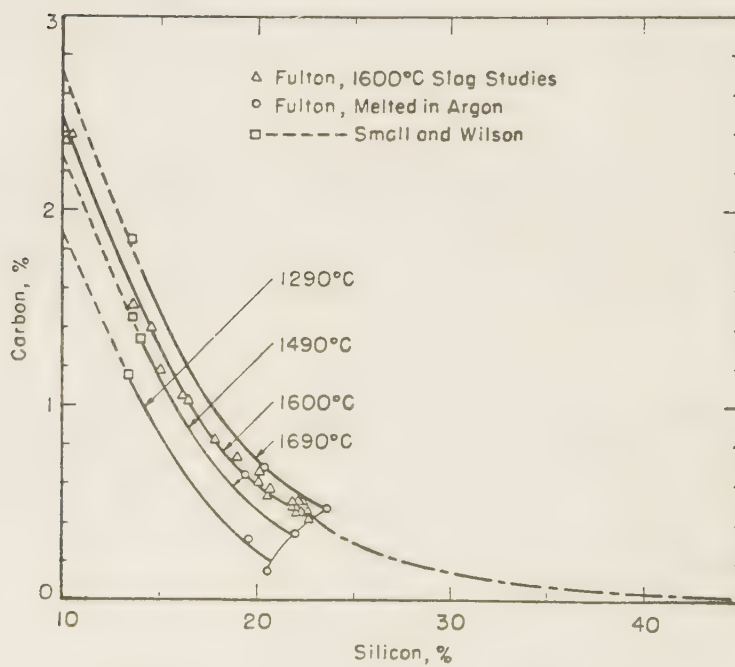


FIGURE 2

Solubilité du carbone dans l'alliage fer-silicium

FIGURE 3

Variation de la température de la ligne d'eutectie
(d'après Schürmann et Hirsch - 22)

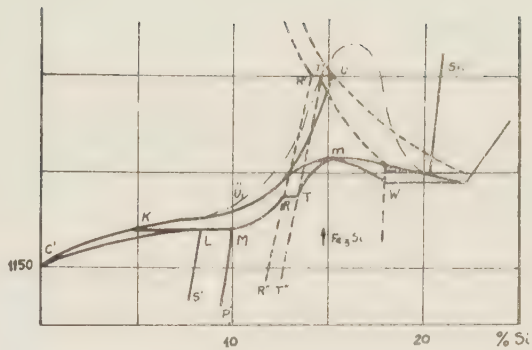


FIGURE 4

Diagramme ternaire fer-carbone-silicium. Proje-
ction sur le plan composition (d'après - 22)

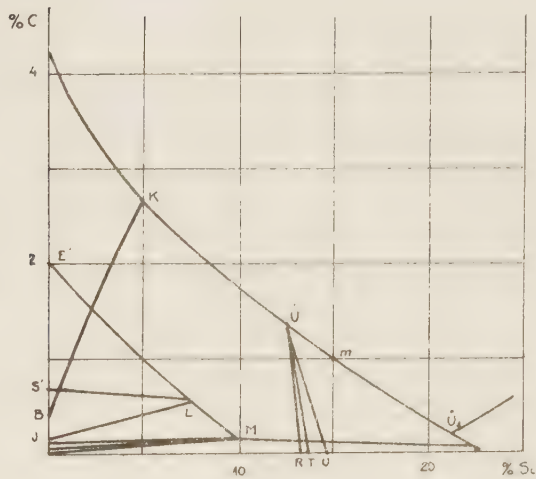
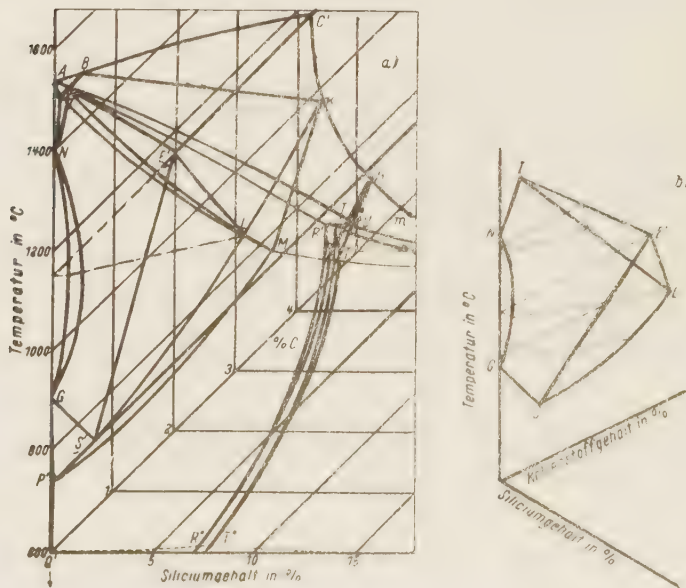


FIGURE 5

Diagramme ternaire fer-carbone-silicium

- a) domaine des fontes hypoeutectiques
et des aciers
- b) domaine austénitique (d'après - 22)



que la ligne d'eutexie passe par une valeur maximale de la température pour 15 % Si (*figure 3*). Cela correspond à l'existence de la phase α' (Fe_3Si) du binaire fer-silicium.

Le diagramme fer-carbone-silicium peut donc être subdivisé en diagrammes $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{Si}-\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{Si}-\text{SiC}-\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{Si} - \text{FeSi} - \text{SiC}$.

La *figure 4* est la projection dans le plan composition du diagramme fer-carbone-silicium de Schürmann et Hirsch. La *figure 5a* représente ce diagramme dans l'espace et la *figure 5b* le domaine austénitique.

En 1968, W. Patterson, G. Hülsebeck et Has. Maadi (29) ont mené une étude par analyse thermique différentielle de la solidification des alliages fer-carbone-silicium dans le système stable. Ils précisent que la réaction à quatre phases α , γ , liquide C (point K dans le diagramme de la *figure 1*) est un eutectique ternaire. Les compositions aux points remarquables sont les suivantes :

	Point	% Si	% C
Liquide	E_1 ou K	9	1,85
Solution solide γ	γ_1 ou L	7,8	0,50
Solution solide α	α_1 ou M	10,4	0,08
Carbone	G_1	0	100

La *figure 6* qui est, d'après W. Patterson et ses collaborateurs, la projection du diagramme sur le plan composition, montre que ces auteurs sont en accord avec Schürmann et Hirsch au sujet de l'existence d'un domaine quasi-binaire $\text{Fe}_3\text{Si}-\text{C}$ à 15 % Si. Ils n'ont pu confirmer l'existence d'un domaine $\text{Fe}_3\text{Si}-\text{SiC}$. Ils ont déterminé la limite vers les basses teneurs en silicium de la portion plane liquide, α' , $\epsilon(\text{FeSi})$, C.

2 - DIAGRAMME LABILE FER-CARBONE-SILICIUM

En 1930, E. Scheil a développé des considérations théoriques qui lui ont permis de construire la projection du diagramme sur le plan des concentrations (*figure 7*). Il a mis ainsi en évidence une zone d'équilibre à quatre phases C(cémentite), γ (austénite), L(liquide), α (ferrite).

Eutectique $E_1 = \alpha + \gamma + G_1$

Eutectique $E_2 = \alpha + \epsilon(\text{FeSi}) + G_2$

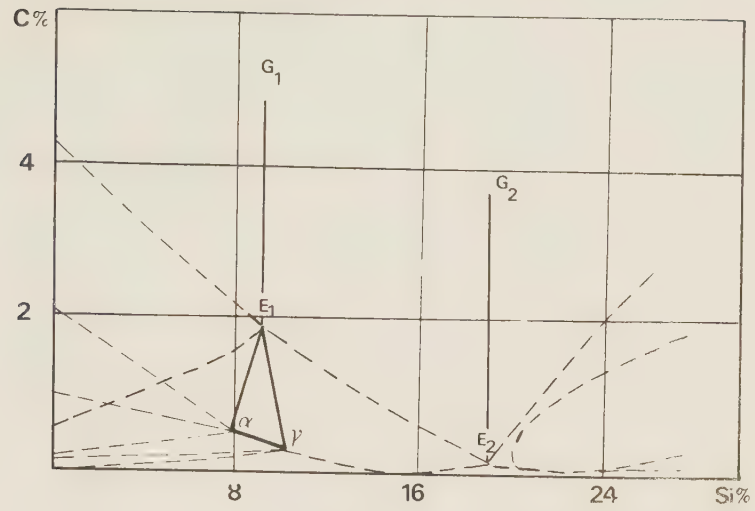


FIGURE 6

Diagramme Fe-C-Si

Projection sur le plan composition d'après (29)

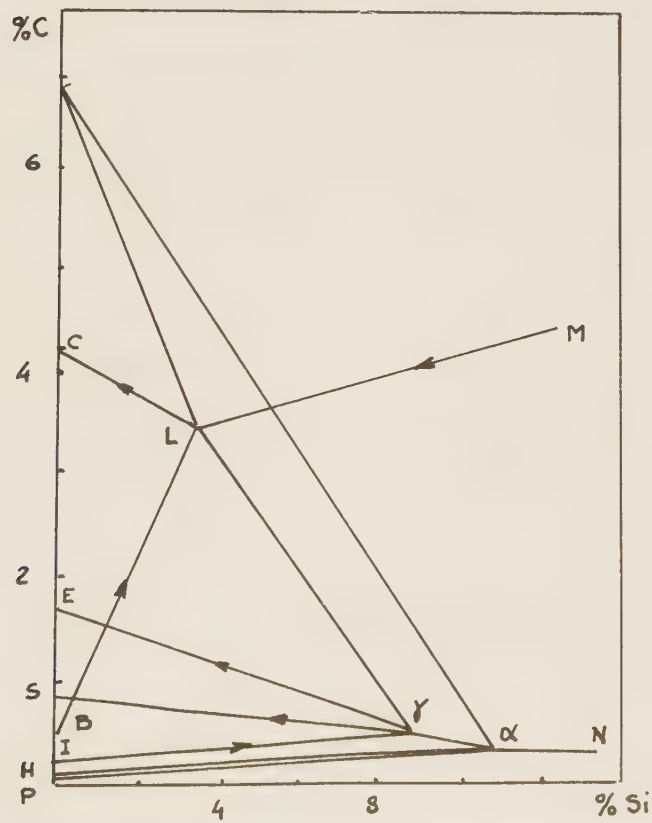


FIGURE 7

Projection sur le plan composition du diagramme de Scheil (26)

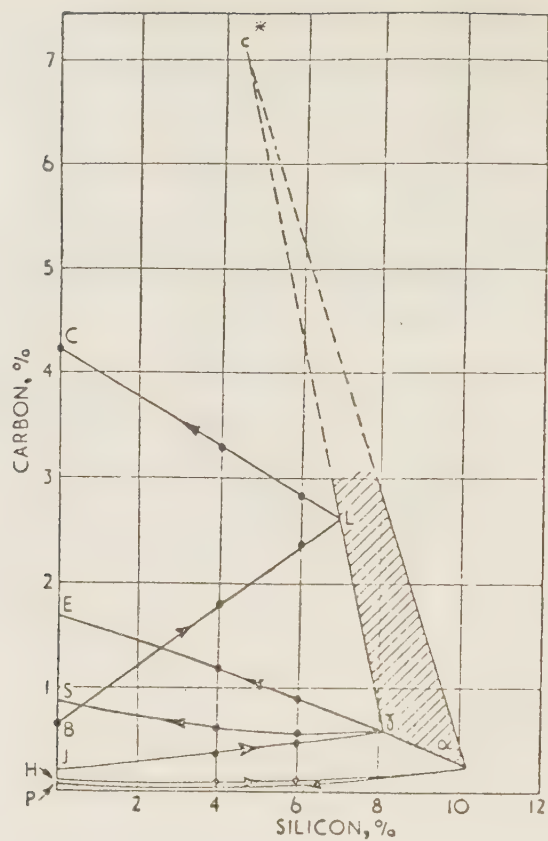


FIGURE 8

Projection sur le plan composition du diagramme métastable Fe-C-Si d'après (25).

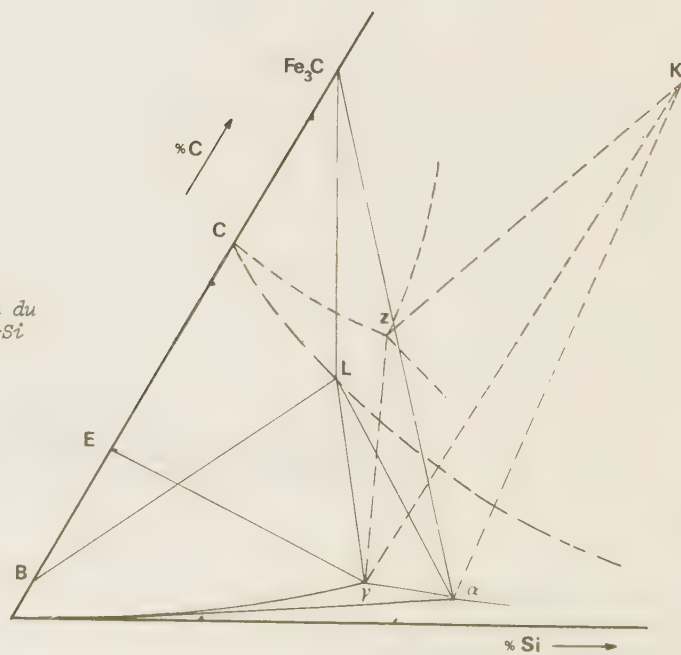


FIGURE 9

Projection sur le plan composition du projet de diagramme ternaire Fe-C-Si métastable d'après (30).

Auteurs	Eléments	L (γ)	M (α)	K
A. Kriz et Poboril	Si	7,7	9,7	6,4
	C	0,52	0,22	2,54
E. Scheil	Si	7,7	9,7	3,1
	C	0,30	0,22	3,2
T. Sato	Si	6,7	11,3	
	C	0,31	0,31	
H. Jass et H. Hannemann	Si	8,2	10,2	6,0
	C	0,45	0,15	2,5
J.E. Hilliard et W.S.Owen	Si	7,2	8,25	8,35
	C	0,6	0,4	1,92
E. Schürmann et J. Von Hirsch	Si	7,8	10,0	5,0
	C	0,45	0,1	2,75
W. Patterson, G. Hulsenbeck et H.A.S. Maadi	Si	7,8	10,4	9
	C	0,5	0,08	1,85

TABLEAU 10

*Composition en carbone et silicium de points
remarquables dans le diagramme Fe-C-Si*

En 1932, Kriz et Poboril (25) ont proposé un autre tracé dans lequel ils plaçaient le point C à environ 5 % de Si (*figure 8*) ce qui impliquerait que la cémentite dissolvait cette quantité de silicium. Or, plusieurs auteurs ont démontré depuis (32) (43) que la cémentite ne contient pratiquement pas de silicium. D'autre part, de nombreux travaux mettent en évidence des carbures silico-ferreux (23) (31) (39) (40) qui apparaissent au cours de la solidification des alliages riches en silicium, refroidis rapidement.

Malinocka, Dolinskaya et Lev (10) ont proposé un diagramme labile (*figure 9*) dans lequel ils tiennent compte de l'existence d'un carbure mixte ou silico-carbure qui contient entre 8,9 et 9 % de silicium. Ils confirment l'existence d'un eutectique ternaire $\gamma + \text{Fe}_3\text{C} + \text{silico-carbure}$ qui a une composition voisine de 3,4 % C et 5,3 % Si, mais ne précisent pas le rôle de la silico-ferrite qui se forme à la place de l'austénite dans les alliages riches en silicium contenant du silico-carbure.

Récemment, Olen et Heine (33), ont suggéré que la formation de la cémentite comme celle du silico-carbure ne pouvait se faire qu'en-dessous de la température de l'eutectique stable. Ils pensent que la présence d'austénite est nécessaire à la germination des carbures silico-ferreux qui pourraient être considérés comme des solutions solides ordonnées.

Cette brève revue des principales connaissances sur les diagrammes fer-carbone-silicium montre qu'il y a encore beaucoup de points obscurs. Il y a également des divergences sur les compositions des points remarquables représentés au tableau 10. L'emploi de la microsonde permet maintenant de préciser les compositions relatives des différentes phases. Seules les teneurs en carbone sont encore très délicates à déterminer.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS

<u>INTRODUCTION</u>	3
---------------------------	---

CHAPITRE I - METHODES EXPERIMENTALES

I - <u>Choix des méthodes</u>	5
II - <u>Techniques de préparation des alliages</u>	6
1 - Elaboration des alliages	6
2 - Matériaux de base	7
3 - Préparation des alliages Fe-C-Si	7
4 - Préparation au four à résistance des échantil- lons destinés à l'étude des fronts de diffusion	9
a) Description de l'appareillage	9
b) Chauffage, régulation et mesure des températures	9
c) Description du système de trempe	12
d) Description d'une manipulation	13
5 - Préparation au four à arc des échantillons pour l'étude des fronts de diffusion	13
III - <u>Méthodes d'examens</u>	14
1 - Etude micrographique	14
2 - Etude dilatométrique	15
3 - Analyse radiocristallographique	15
4 - Analyse à la microsonde de Castaing	15
a) Analyse qualitative par image X	15
b) Méthode d'analyse semi-quantitative par balayage	16
c) Méthode d'analyse ponctuelle	16
5 - Analyses thermiques	16

CHAPITRE II - ETUDE D'ALLIAGES FER-CARBONE ET FER-CARBONE-SILICIUM DU TYPE FONTE

I - <u>Les alliages fer-carbone</u>	19
II - <u>Les alliages fer-carbone-silicium</u>	24
1 - Alliages fer-carbone-silicium contenant entre 1,87 et 2,22 % de carbone et de 2,56 à 7,52 % de silicium	24

2 - Comparaison entre les alliages contenant 9,11 et 10,19 % de Si et respectivement 0,35 % et 1,61 % de C	26
3 - Alliages fer-carbone-silicium contenant entre 2,81 et 3,2 % de carbone et entre 2,63 et 9,91% de silicium	26
4 - Alliages fer-carbone-silicium contenant plus de 4,08 % de carbone	28
5 - Alliages fer-carbone-silicium contenant plus de 10 % de silicium	31
III - <u>Influence de la vitesse de refroidissement sur la structure des alliages fer-carbone-silicium</u>	35
1 - Influence du refroidissement sur le type de solidification	35
2 - Influence de la vitesse de refroidissement sur la graphitisation d'un alliage hypereutectique riche en silicium	38
IV - <u>Synthèse des résultats - Représentation sur le diagramme ternaire fer-carbone-silicium</u>	38
1 - Domaine des différentes formes de graphite sur le diagramme ternaire	38
2 - Domaine d'existence de la cémentite sur le diagramme ternaire	43
3 - Domaine d'existence du silico-carbure dans le diagramme Fe-C-Si	45

CHAPITRE III - ETUDE PARTICULIERE DES CONSTITUANTS DES ALLIAGES FER-CARBONE-SILICIUM

I - <u>Etude du graphite primaire</u>	49
1 - Formation du graphite à la solidification dans les alliages fer-carbone	49
2 - Formation du graphite primaire dans les alliages fer-carbone-silicium	51
II - <u>Etude des constituants carburés : cémentite silico-carbure et carbure de silicium</u>	51
1 - Etude de la cémentite	53
a) <i>Dans les alliages Fe-C et Fe-C-Si</i>	53
b) <i>Stabilisation de la cémentite primaire par un élément carburigène</i>	53
α - Stabilisation par le chrome	55
β - Stabilisation de la cémentite proeutectique par le manganèse .	55

2 - Etude du silico-carbure	58
a) Identification	58
b) Décomposition du silico-carbure	61
3 - Les carbures de silicium	62

CHAPITRE IV - ETUDE DU PROCESSUS DE DILUTION DES FERRO-SILICIUM DANS DES ALLIAGES DU TYPE FONTE

I - <u>Etude de la microstructure de la zone d'interdiffusion créée entre un alliage fer-silicium à 50 % et un alliage fer-carbone à 4,18 % de C pour une durée de contact de 45 secondes à 1250°C (Méthode du Pavé)</u>	71
1 - Aspect micrographique	71
2 - Evolution de la microdureté dans l'espace interdiffusionnel	73
3 - Analyse à la microsonde	75
4 - Etude radiocristallographique	79
II - <u>Etude de la microstructure de la zone interdiffusionnelle créée entre un alliage fer-silicium à 20 % Si et un alliage fer-carbone à 4,18 % C (Méthode du Pavé)</u>	82
1 - Aspect micrographique	82
2 - Analyse à la microsonde	83
III - <u>Répartition du silicium dans les différentes zones interdiffusionnelles</u>	83
IV - <u>Modification des zones d'interdiffusion lorsqu'on remplace l'alliage fer-carbone à 4,18 % C par un alliage fer-carbone-silicium à 3,5 % de C et 2,3 % de silicium</u>	86
<u>CONCLUSIONS</u>	87
<u>ANNEXE I</u>	89
<u>ANNEXE II</u>	93
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. FAIVRE *Cours de Métallographie de la Fonte et de l'acier - Faculté des Sciences de Nancy*
- (2) A. de SY, J. VIDTS *Traité de Métallurgie Structurale, Dunod 1962*
- (3) M. FERRY *Métaux, Corrosion, Industrie n°393, 5, 1958, 193*
- (4) OLETTE KOHN KOZAKEVITCH *Fonderie, Mars 1965, 87*
- (5) A. ROYER *2ème sujet de thèse, Nancy, 1970*
- (6) SMITH *Analytical Chemistry 27, n° 10, 1955, 1636*
- (7) WITTMOSER & HOUDREMONT *Archiv. für das Eisenh.4, (1956), 241*
- (8) C.R. LOPER Jr. & R.W. HEINE *Transact. of the ASM (1952) 44, 1215*
- (9) H. MORROGH *J.I.S.I., 1, (1968) 1*
- (10) HURUM *Modern Casting (1965), 3, 77*
- (11) M. DECROP *Fonderie, n° 247 (1966), 9, 339*
- (12) M. DECROP *Mém. Scient. Rev. Mét. LXIV, 6, (1967) 523*
- (13) M. DECROP & C. MASCRE *Fonderie, n° 276, (1969), 3, 105*
- (14) R. FAIVRE, J.M. SCHISSLER, A. SIMON *E.D.F. Journées d'Information électro-industrielle, Nancy, novembre 1967*
- (15) J.M. SCHISSLER *Thèse, Nancy, Janvier 1972*
- (16) A. SIMON *Thèse, Nancy, Février 1972*
- (17) B. VIGNERON & R. FAIVRE *C. R. Ac. Sc. 273, (18.10.1971) 943*
- (18) M. HANSEN *Constitution of binary alloys (1958)*
- (19) M. HECHT *Publication C.T.I.F. (1969)*
- (20) J. CHIPMANN & Co *Transactions of the ASM (1952) 44, 1215*
- (21) H. JASS & M. HANEMANN *Giesserei (1938) 25 jahrgang, n° 12, 293*
- (22) E. SCHURMANN, J. Von HIRSCH *Giesserei tech. wiss. beihefte n°1 (1966) 1*
- (23) D. MARLES *J.I.S.I., avril 1968, 433*
- (24) M.H. THYSSEN *Congrès Intern. Mines & Mét. Paris, octobre 1935*
- (25) A. KRIZ & F. POBORIL *J.I.S.I., 26 (1932), 323*
- (26) E. SCHEIL *Stahl und Eisen, 50, (1930), 1725*
- (27) T. SATO *Techn. Rep. Tohoku imp. Univ. 9 (1930) 515*
- (28) J.E. HILLIARD & W.S. OWEN *J.I.S.I., 172, (1952) 268*
- (29) W. PATTERSON , HULSENBECK ,HAS MAADI *Giesserei forschung, 20 (1968) 2, 49*
- (30) J.N. MALINOVKA, B.Z. DOLINSKAJA
I.E. LEV *Bul. Ac. Sc. URSS - Métaux n° 2 (1967)
(traduction C.T.I.F. 3879, mai 1968)*
- (31) J.G. HUMPHREYS, W.S. OWEN *J.I.S.I., 198, mai 1961, 38*
- (32) I.E. LEV *Metallurgisdat (1962)*
- (33) K.R. OLEN, R.W. HEINE *A.F.S. Cast metals research journal n° 1
mars 1968, 28*

- (34) M. GENOT *Thèse Ingénieur-Docteur, Paris, 1961*
- (35) M. HILLERT *A.S.M. Symposium on cast Iron, Detroit (1964)*
- (36) E.C. BAIN, H.W. PAXTON *Les éléments d'addition dans l'acier Dunod 1968*
- (37) B. VIGNERON *C.R. Ac. Sc. 270 (1970) 1941*
- (38) R. FAIVRE, B. VIGNERON, M. DEGOIS *Hommes et Fonderie, n° 23, 3, (1972, 13*
- (39) G. KONOWAL, L.Z. WELL, L.A. GORMAN *Nature, 184 (1959) 1862*
W.C. LESLIE
- (40) HURST & RILEY *J.I.S.I. 149, (1944) 213*
- (41) STEAD *British ass. Sect.B Report Sheffield 1910,549*
- (42) SCHWAB *Naturweiss. 51 (1954) 356*
- (43) OWEN & STREET *J.I.S.I., 172 (1962) 15*
- (44) K.H. JACK *J.I.S.I., 163 (1949) 389*
- (45) P.SPINAT *Thèse, 1971*
- (46) P. SPINAT, J.P. SENATEUR, R. FRUCHART *C.R. Ac. Sc. 274 (20.3.1972) 1159*
P. HERPIN
- (47) A.H. GOMES DE MESQUITA *Philips Technical Review 30, 2, 36*
- (48) B. VIGNERON & R. FAIVRE *C.R. Ac. Sc. 270, (1.4.1970) 1159*

